



INSTITUTO POLITÉCNICO
DE VIANA DO CASTELO

Cesarina Simalay Rodrigues Freitas

REUTILIZAÇÃO DE LAMAS DA INDÚSTRIA DE LIMAS NO SECTOR CERÂMICO

Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Tecnologia Cerâmica, realizada sob a orientação científica do Doutor Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro, Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo.

Fevereiro de 2011

Júri

Presidente: Prof. Doutor João Carlos de Castro Abrantes

Professor Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão
do Instituto Politécnico de Viana do Castelo

Vogais: Prof. Doutor José Maria da Fonte Ferreira

Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia
Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro

Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do
Instituto Politécnico de Viana do Castelo

Agradecimentos

Embora uma dissertação seja, pela sua finalidade académica, um trabalho individual, há contributos de natureza diversa que não podem nem devem deixar de ser realçados.

Diversas pessoas colaboraram directa ou indirectamente para a realização deste trabalho, com sugestões, ideias, críticas e opiniões. Outros contribuíram com amizade, carinho e afecto. Temendo esquecer alguém, agradeço a todos que conviveram comigo, contudo gostaria de destacar algumas pessoas que foram especialmente importantes.

Ao Professor Manuel Ribeiro, orientador científico deste trabalho, desejo manifestar um especial agradecimento pelo apoio constante, orientação, ensinamentos prestados, rigor científico e amizade.

Ao Professor José Maria Ferreira, na condição de arguente, agradeço a disponibilidade demonstrada e a revisão crítica da dissertação.

Deixo também expresso o meu reconhecimento a todos os meus colegas de mestrado, em especial à Teresa pelo apoio e pela ajuda prestada na concretização de algumas fases deste trabalho.

Agradeço a colaboração prestada pelas empresas SNA Europe (na pessoa da Engenheira Sónia Maurício), Primagera 3 (na pessoa do Engenheiro Guilherme Teixeira) e Esmalglass (na pessoa do Director Técnico José Miguel Flores).

Como não podia deixar de ser, agradeço ao Bruno, namorado e amigo, pelo apoio, compreensão e incentivo, fundamental nesta trajectória.

E por último, mas não menos importante, o maior agradecimento dirijo-o aos meus pais e irmão, pelos diversos sacrifícios suportados, pelo constante encorajamento a fim de prosseguir a elaboração deste trabalho, pela compreensão, e pela motivação e apoio que sempre me proporcionaram, não só ao longo desta tese como ao longo de toda a minha vida.

Resumo

A incorporação de resíduos industriais em produtos que são processados a altas temperaturas, como sucede com os cerâmicos, tem mostrado ser uma solução bastante interessante, uma vez que permite a sua reutilização e, conseqüentemente, uma preservação de recursos naturais. Em simultâneo, permite a redução dos custos de produção da unidade industrial e evita problemas ambientais (deposição em aterro).

Deste modo, este trabalho pretende avaliar a viabilidade da reutilização de lamas geradas numa fábrica de limas, como fundente de pastas de grés doméstico e como matéria-prima na formulação de um engobe para pavimentos.

Para tal, procedeu-se à caracterização da lama, em termos de composição química (FRX) e mineralógica (DRX), comportamento térmico (ATG, ATD, e DL), teor de humidade e cor. Verificou-se ainda a constância temporal das suas características, observando-se que o resíduo apresenta uma composição muito parecida à de um vidro (constituído maioritariamente por SiO_2 , CaO e Na_2O).

Para avaliar a substituição total e parcial do agente fundente presente na pasta cerâmica pela lama e o possível ganho energético com esta substituição, foram também estudadas as propriedades finais de amostras sinterizadas, tais como: resistência mecânica, retracção, cor e absorção de água.

Para avaliar a utilização da lama como matéria-prima na formulação de um engobe foram desenvolvidas várias composições e testado o seu comportamento quando aplicadas em suporte cerâmico.

Os resultados obtidos demonstram a viabilidade destas reutilizações, embora testes à escala industrial devam ser no futuro realizados para confirmação das soluções propostas.

Palavras-chave: resíduo industrial; reciclagem; fundentes; engobes

Abstract

The incorporation of industrial sludge in ceramic products that are processed at high temperatures can be looked as an interesting environmental solution, since it prevents the deposition in landfills while assures the correct inertization of potential hazardous species. At the same time, it helps to preserve natural nonrenewable resources in the ceramics processing and might diminish production costs.

In this study, a sludge generated by roughing file surface industrial processes had been tested as fluxing component (for feldspar substitution) of a stoneware pottery paste, and also as engobe raw material used in the floor tiles production.

After detailed characterization of the waste, involving chemical composition (XRF) and mineralogical (XRD) determinations, its thermal behavior (DTA, TG, and dilatometry), its moisture content and color, different compositions were prepared and tested. The sludge is mainly constituted by SiO_2 , CaO and Na_2O , closed to a typical glass composition, and was added after drying. The temporal constancy of their properties it was also evaluated.

Samples were industrially fired and then technologically characterized, by determining the bending strength, thermal expansion coefficient, water absorption, color and total shrinkage. For comparison, a standard stoneware paste, used as received from the ceramic industry, was tested.

In other hand, different compositions were prepared to study the incorporation of sludge in the engobe formulation. Industrial tests were made after applications in dried ceramic tiles.

The results demonstrate the viability of these reuses, although industrial-scale tests should be performed to confirm the future of the proposed solutions.

Keywords: industrial sludge; recycling; fluxing agent; engobe

Índice

1. Introdução	1
1.1.Resíduos	2
1.1.1. Problemática de reciclagem	2
1.1.2. O fabrico de limas como processo gerador de lamas industriais .	5
1.2.Grés doméstico	7
1.3.Fundentes	8
1.4.Engobes	12
1.4.1. Propriedades mais relevantes	13
1.4.2. Matérias-primas típicas de um engobe	14
1.4.3. Defeitos provocados pelos engobes	15
 2. Procedimento experimental	 17
2.1.Caracterização da lama	17
2.1.1. Análise mineralógica por difracção de raios X (DRX)	17
2.1.2. Análise química por fluorescência de raios X (FRX)	18
2.1.3. Percentagem de humidade (%H)	18
2.1.4. Percentagem de perda ao rubro (%PR)	18
2.1.5. Análise termogravimétrica (ATG)	19
2.1.6. Análise térmica diferencial (ATD)	19
2.1.7. Análise dilatométrica (DL)	19
2.1.8. Medição de cor	20
2.1.8.1.Preparação de amostras	20
2.1.8.2.Caracterização colorimétrica	20
2.1.9. Avaliação da reprodutibilidade das características da lama	21

2.2.Soluções de reciclabilidade da lama	21
2.2.1. Como fundente	21
2.2.1.1.Preparação e caracterização das pastas de grés em estudo	23
2.2.1.1.1. Dosagem	23
2.2.1.1.2. Moagem e homogeneização	23
2.2.1.1.3. Obtenção de corpos de prova	23
2.2.1.1.4. Secagem e cozedura	24
2.2.1.1.5. Caracterização das pastas	24
2.2.1.1.5.1.Caracterização térmica	24
2.2.1.1.5.2.Caracterização física	24
2.2.1.1.5.3.Caracterização colorimétrica	26
2.2.1.2.Testes comparativos de fusibilidade	26
2.2.2. Para engobe	26
2.2.2.1. Preparação e caracterização das composições para engobes	27
2.2.2.1.1. Preparação das amostras	27
2.2.2.1.2. Caracterização das composições	27
3. Resultados e discussão	29
3.1.Caracterização da lama	29
3.1.1. Caracterização química e mineralógica da lama	30
3.1.2. Caracterização térmica da lama	32
3.1.3. Caracterização colorimétrica da lama	34
3.1.4. Avaliação da constância das propriedades da lama, ao longo do tempo	35
3.2.Acção da lama como fundente	36
3.2.1. Caracterização térmica das pastas	36
3.2.2. Caracterização física das pastas	41
3.2.3. Caracterização colorimétrica das pastas	42
3.2.4. Testes comparativos de fusibilidade	43

3.3.Ensaio com uma nova composição (P4L)	44
3.3.1. Caracterização térmica da pasta	45
3.3.2. Caracterização física da pasta	48
3.3.3. Caracterização colorimétrica da pasta	48
3.4. Ensaio a temperaturas inferiores	49
3.5.Aplicação da lama como engobe	51
 4. Conclusões	 55
5. Bibliografia	57

Abreviaturas e Símbolos

ATD	Análise térmica Diferencial
ATG	Análise termogravimétrica
a*	Coordenada da componente cromática vermelho-verde (CIELAB)
b*	Coordenada da componente cromática amarelo-azul (CIELAB)
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage
DRX	Difracção de raios X
DL	Análise térmica dilatométrica
d ₁	Diâmetro do corpo de prova na direcção de aplicação da força de flexão
d ₂	Diâmetro do corpo de prova na direcção desfasada de 30° em relação a d ₁ (+)
d ₃	Diâmetro do corpo de prova na direcção desfasada de 30° em relação a d ₁ (-)
d _M	Diâmetro médio do corpo de prova
ETARI	Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais
FRX	Fluorescência de raios X
F	Força máxima que os corpos de prova suportaram no ensaio de flexão
H	Humidade da amostra
l	Distância inter-apoios no ensaio à flexão
l ₀	Comprimento do corpo de prova verde
l ₁	Comprimento do corpo de prova seco
l ₂	Comprimento do corpo de prova cozido
M	Tensão de ruptura
PP	Pasta padrão
P4L	Pasta com 4% de lama
P8L	Pasta com 8% de lama
P16L	Pasta com 16% de lama
PR	Perda ao rubro
P ₁	Peso da amostra de lama húmida
P ₂	Peso da amostra de lama seca
P ₃	Peso da amostra de lama calcinada
P ₄	Peso da amostra calcinada depois de mergulhada em água quente e fria
RL	Retracção linear
Δl	Variação do comprimento da amostra

ΔT	Variação da temperatura da amostra
θ	Ângulo de incidência do feixe de raio X
γ	Coeficiente de dilatação térmica cúbico
λ	Comprimento de onda

1. Introdução

Ao longo da sua existência, o Homem sempre utilizou os recursos naturais do planeta, mas dada a sua relativa abundância sem se preocupar com as consequências que daí advinham. Contudo, a partir do século XVIII, tem-se assistido a um crescente desenvolvimento a nível industrial, que se por um lado é considerado positivo, uma vez que permite melhores condições de vida, por outro pode torna-se bastante problemático, por originar grandes conflitos sociais e ambientais, uma vez que gera um aumento da quantidade de resíduos industriais, emissões gasosas, etc.

Como consequência, a degradação do meio ambiente nos dias que correm tornou-se cada vez mais uma situação preocupante, e esses resíduos gerados nem sempre são reaproveitados, ou têm um destino ecologicamente correcto. São considerados “lixos”, e por isso, são depositados em vales ou aterros, poluindo, desta forma, o meio ambiente, os solos e os cursos de água [1].

Deste modo, torna-se cada vez mais necessário a implementação de acções que contribuam para a preservação do meio ambiente, tais como a valorização desses subprodutos, que através de diversos processos podem ser, posteriormente, reaproveitados em diversos sectores. Trata-se de uma solução com bastante interesse, quer a nível ambiental (não utilização de aterros, preservação dos recursos naturais, etc.), quer a nível económico (redução dos custos globais da matéria-prima, custos de transporte e de deposição em aterro, etc.) [2].

A valorização deste tipo de resíduos, nomeadamente na indústria cerâmica, tem vindo, nestas últimas décadas, a ser alvo de diversos estudos, embora a sua reutilização se tenha limitado à sua simples incorporação em produtos cerâmicos de menor valor acrescentado, sem que assim sejam aproveitadas todas as suas potencialidades. Apesar de tudo, essa incorporação também apresenta a vantagem de se realizar em produtos que são submetidos a elevadas temperaturas, assegurando, deste modo, a inertização de elementos potencialmente tóxicos (visto que existe a sua reacção com a matriz cerâmica) e até se tem

mostrado bastante vantajosa em alguns casos, no sentido em que permite obter alguns ganhos energéticos, para além dos económicos e ambientais.

Em suma, o reaproveitamento de resíduos industriais pode traduzir-se num processo bastante lucrativo, tanto em termos económicos (uma vez que se diminuem os consumos em matérias-primas e energéticos) como em termos ambientais, com o prolongamento da vida dos aterros e a preservação dos recursos minerais [3].

Como já foi referido, a formulação de produtos cerâmicos a partir de resíduos industriais tem vindo a ser alvo de diversos estudos. Nesse sentido, este trabalho teve como principais objectivos a caracterização de uma lama industrial, proveniente do processo de fabrico de limas, e a sua reutilização. Para esse efeito foram testadas duas soluções:

- Como fundente de pastas de grés doméstico;
- Como matéria-prima na formulação de um engobe para pavimentos.

1.1. Resíduos

1.1.1. Problemática da reciclagem

A cerâmica tem sido um dos sectores que se tem mostrado disponível para a incorporação de resíduos industriais (pese embora as tipologias distintas de cada um deles) desde que não ocorram significativas alterações nas características dos produtos finais. Muitos já foram os estudos desenvolvidos que indiciam as potencialidades de incorporação de lamas industriais, como por exemplo:

- Casagrande, M. C. et al. estudaram o possível reaproveitamento de lamas resultantes do processo de anodização do alumínio, na sua aplicação como matéria-prima no fabrico de engobes e vidrados cerâmicos [1].
- Costa, M. G. e al. relatam a incorporação de lamas de uma estação de tratamento de águas residuais industriais de uma unidade cerâmica no próprio circuito produtivo [2].

- Costa, M. G. C. avaliou a viabilidade de incorporar lamas geradas pelos processos de anodização, niquelagem e cromagem de torneiras, e decapagem química de aços de uma trefilaria, para a obtenção de pigmentos cerâmicos [3].
- Al-Hamaiedh, H. estudou a reutilização de lamas resultantes do processo de transformação de rochas ornamentais, como matéria-prima no fabrico de telhas cerâmicas [4].
- Baskar, R. et al analisaram a utilização de lamas geradas nas estações de tratamento de águas residuais de uma indústria têxtil, como um substituto parcial da argila usada no processo de fabrico do tijolo convencional [5].
- Tarvornpanich, T. et al avaliaram o uso de resíduos de vidro (sílica-cal-soda) como uma alternativa aos fundentes utilizados na indústria cerâmica branca [6].

A incorporação de um determinado resíduo na indústria cerâmica é, por si só, uma tarefa complexa, por isso, deve reunir e articular determinados conhecimentos, também eles bastante importantes. Nesse sentido, deve compreender os seguintes aspectos [7]:

i. Identificação e quantificação dos resíduos disponíveis.

É bastante importante determinar a quantidade de resíduos gerada, anual ou mensalmente, pela unidade fabril, e detectar se existe uma eventual sazonalidade nessa geração [7].

ii. Caracterização do resíduo.

Em seguida, os resíduos devem ser caracterizados, estudando-se as suas características físico-químicas e propriedades, de modo a avaliar as suas futuras aplicações. É fundamental conhecer o processo que origina esses mesmos resíduos, para prever como irão variar as suas características em função das alterações que o processo produtivo possa sofrer [7].

iii. Custos associados aos resíduos.

Devem ser considerados os custos despendidos com os resíduos, como os de licenças ambientais, deposição, transporte, armazenamento, pré-tratamentos necessários, multas ambientais, entre outros, na avaliação económica da sua valorização. Independentemente da estratégia de valorização adoptada, esta deve tentar reduzir os custos com os resíduos para a sua unidade geradora [7].

iv. Seleccção das aplicações a serem desenvolvidas.

Atendendo às características dos resíduos, devem ser estudadas as possíveis futuras aplicações de reutilização para os mesmos. Essas aplicações serão aquelas que melhor aproveitem as suas potencialidades [7].

v. Avaliação do produto.

O desempenho e a durabilidade do “novo” produto obtido são aspectos a ser considerados na avaliação da aplicação técnica escolhida [7].

vi. Análise do desempenho ambiental.

É importante avaliar o desempenho ambiental de cada uma das alternativas propostas para a possível utilização dos resíduos, para além dos usuais testes de lixiviação [3].

vii. Desenvolvimento do produto.

O desenvolvimento do produto a partir dos resíduos seleccionados deve compreender etapas de pesquisa laboratorial, seguindo-se o desenvolvimento de uma tecnologia aplicável, que envolva adaptação ao processo de produção [7].

viii. Transferência de tecnologia.

A reutilização do resíduo apenas irá ocorrer se o novo material passar à fase comercial. Deste modo, a transferência da tecnologia é uma etapa essencial do processo, e deve contar com a colaboração de todos os agentes envolvidos: geradores de resíduos, potenciais consumidores, agências governamentais encarregadas da gestão do ambiente e das instituições de pesquisa envolvidas [7].

Como foi referido, a reutilização de um resíduo torna imprescindível a sua adequada caracterização, a qual pode envolver na maior parte dos casos, o conhecimento sobre: composição química e mineralógica, distribuição granulométrica, teor de humidade, comportamento térmico e grau de toxicidade. De modo a prever e minimizar as modificações que a incorporação de um resíduo possa originar no produto final e no circuito produtivo, devem estudar-se, também, a homogeneidade dessas propriedades dentro de um mesmo lote, assim como a sua constância ao longo do tempo. Porém, tem-se verificado que se os processos geradores de resíduos forem devidamente controlados, estes apresentam variações frequentemente inferiores às apresentadas pelas matérias-primas originais.

De modo a minimizar flutuações temporais devem seguir-se determinados procedimentos semelhantes aos utilizados na preparação e controlo das matérias-primas originais, que habitualmente envolvem operações de loteamento, mistura e armazenamento. Por vezes é necessário um pré-tratamento, o qual envolve operações como a secagem, moagem, desferrização, e/ou calcinação [2].

1.1.2. O fabrico de limas como processo gerador de lamas industriais

O resíduo industrial estudado no presente trabalho é uma lama gerada no fabrico de limas, pela empresa SNA Europe (Portugal, Vila do Conde). Trata-se de uma empresa de produção em série, em que a tecnologia de fabrico e o desenho das limas foram sucessivamente melhorados, que pertence ao grupo SNAP-ON (EUA) que se dedica à fabricação e comercialização de ferramentas manuais.

Para se produzir uma lima são geralmente efectuadas determinadas operações mecânicas, sequencialmente, que se podem dividir em três fases distintas, conforme demonstrado na Figura 1.1.

Na primeira fase – **Fase de preparação** – começa-se por cortar o material de base, o aço, com o comprimento adequado, o qual geralmente está disponível em rolos de arame ou barras, que já se encontram com a dimensão e perfil aproximados do definitivo. Para facilitar a picagem do material faz-se também um recozimento, para que este se torne mais macio, e em seguida, por forjagem a quente, cria-se a espiga que vai servir para acoplar o cabo [8].

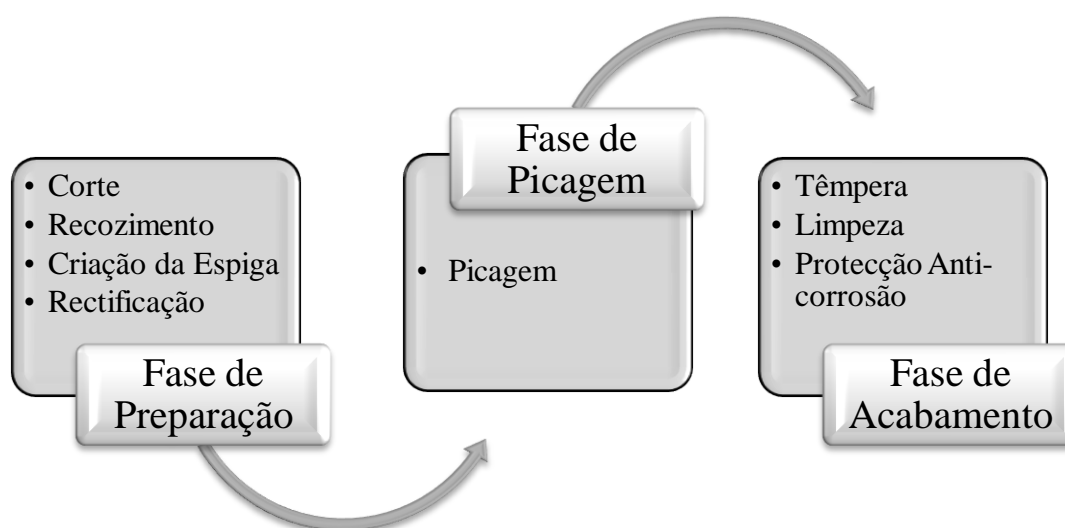


Figura 1.1 - Esquema representativo do processo de fabrico de limas [8].

Na última etapa desta primeira fase, na sequência das operações anteriores, ainda se rectificam os varões, de modo a corrigir o seu diâmetro, largura ou altura, consoante o tipo de lima, e para remover oxidações e incrustações.

Na segunda fase – **Fase de picagem** – faz-se a picagem do material que não é mais do que a criação dos dentes/gumes cortantes na superfície da lima por golpe do cinzel sobre o material de base.

Na terceira e última fase – **Fase de acabamento** – o material sofre um processo de têmpera que serve para melhorar as suas características mecânicas, principalmente a sua dureza. Normalmente, o aquecimento é obtido por indução e resistência eléctrica e o

arrefecimento numa solução de água saturada com sal. Finalmente efectua-se a limpeza do produto por grenalhagem com esferas de vidro, após a qual se aplica um filme de óleo para protecção de futuras corrosões [8].

1.2. Grés doméstico

A cerâmica branca abrange uma grande variedade de produtos. Esses produtos são diferenciados entre si devido à composição da pasta, principalmente no tipo de fundente usado, e devido à temperatura de cozedura e às consequentes propriedades finais. Normalmente, este sector da cerâmica é agrupado em três distintas classes: porcelana, grés e faiança.

Quanto ao grés, este distingue-se das restantes classes pela sua estrutura impermeável, vitrificada e pela sua opacidade. Encontra-se, por conseguinte, na posição central entre as classes da cerâmica branca, fazendo fronteira com cada um dos tipos principais: faiança e porcelana.

Normalmente, as pastas de grés são fabricadas a partir de matérias-primas menos puras do que as utilizadas no fabrico de porcelana, o que apresenta possibilidades de coloração avermelhada, esbranquiçada, cinza, esverdeada, etc. A sua temperatura de cozedura situa-se normalmente entre os 1100 e 1300°C, o que explica a absorção de água relativamente baixa dos seus produtos [9].

Este tipo de produtos destinam-se a usos utilitários, decorativos e industriais, e a sua composição varia de acordo com a sua utilização. Trata-se de uma composição maioritariamente constituída por argilas secundárias, as quais possuem uma alta plasticidade e promovem uma boa resistência mecânica em verde. São argilas que vitrificam satisfatoriamente sem temperaturas excessivas, devido ao seu teor natural de fundentes.

As pastas que se utilizam para grés químico, ou para loiça de mesa, pertencem ao grupo do grés fino. São pastas com uma composição baseada em 30-70% de argila, 5-25% de feldspato e 30-60% de quartzo. Desta composição pode ainda fazer parte a chamote (pasta já cozida) e a sua proporção depende, em parte, do tamanho das peças a fabricar. As peças maiores requerem mais chamote, com o fim de impedir uma maior deformação, contudo, depois de cozidas estas peças apresentam uma maior porosidade [9].

Uma das propriedades mais desfavorável do grés fino é a sua relativa sensibilidade ao choque térmico, principalmente em peças de maiores dimensões. Por isto mesmo, estas peças devem ser aquecidas lentamente e arrefecidas mais lentamente ainda, para que as tensões criadas sejam mínimas. Existem no entanto algumas soluções para aumentar a resistência ao choque térmico, tais como:

- Aumento da porosidade – o aumento da porosidade faz com que uma parte da expansão térmica seja “absorvida” no interior da peça (os poros funcionam como agentes bloqueadores da propagação das fissuras), contudo, esta solução não se aplica ao grés fino, uma vez que este deve apresentar uma absorção de água o mais reduzida possível [10].
- Aumento da condutividade térmica – o aumento da condutividade térmica é o um método óptimo para melhorar a resistência ao choque térmico do grés fino. Faz-se, normalmente, mediante a introdução de chamote de alta condutividade térmica, mas esta introdução deve ser acompanhada por uma redução máxima da porosidade a fim de se eliminar o efeito isolante dos espaços com ar (poros) [10].
- Diminuição da expansão térmica – a redução da expansão térmica do grés contribui notavelmente para o aumento da resistência ao choque térmico. Isto pode ser obtido pela diminuição da quantidade de sílica e de fundentes alcalinos, os quais possuem coeficientes de expansão elevados [10].

1.3. Fundentes

A selecção das matérias-primas constituintes das pastas cerâmicas deve ter como critérios básicos, as propriedades requeridas pelo produto final e as características inerentes ao processo de fabrico. Por exemplo, um produto gresificado apresenta características específicas de processamento, nomeadamente, elevada densidade aparente em seco, adequada resistência mecânica em seco (tipicamente cerca de 45-55 kgf/cm²), baixa perda ao rubro ($\approx 6\%$) e fundência adequada nas temperaturas usuais de trabalho [11].

De um modo geral, as matérias-primas cerâmicas classificam-se em dois grupos: plásticas (matérias argilosas) e não plásticas (fundentes, inertes, etc.).

Os fundentes têm a função de aumentar a cinética de sinterização, através da formação, total ou parcial, de uma fase líquida viscosa (espécie de vidro), cuja tensão superficial promove a aproximação das partículas que não fundiram e a sua dissolução, ao mesmo tempo que preenche os espaços vazios entre os grãos, de modo a adequar as características finais do produto (porosidade, retracção e resistência mecânica) a um determinado ciclo de cozedura [11].

Para que a fase líquida tenha capacidade de garantir o mecanismo anteriormente descrito, a temperatura tem que ser considerável, não só para que exista líquido em quantidade suficiente, mas também para que a sua viscosidade seja o mais baixa possível para permitir o “movimento do líquido” no interior do material cerâmico. No fundo, os fundentes são usados para baixar a fusibilidade da pasta, ou seja, a sua temperatura de cozedura ou acelerar o processo de sinterização, o que permite significativas reduções nos custos de produção. Por isso, o seu uso tem sido cada vez mais investigado na formulação de pastas cerâmicas industriais [11].

A actuação de uma substância como fundente depende do material ao qual é adicionado. De um modo geral, as matérias-primas que são habitualmente usadas como fundentes possuem na sua composição elevados teores de alcalinos e alcalinos terrosos. Estes podem estar presentes como impurezas ou serem deliberadamente adicionadas na formulação das pastas. A presença dos fundentes proporciona a ocorrência das primeiras fases líquidas durante a cozedura, sendo, por isso mesmo, os responsáveis iniciais pelo processo de densificação que mais contribuem para a diminuição da porosidade das peças cerâmicas. Deste modo, as características que devem ser consideradas na escolha adequada de um fundente são: as fases principais, as fases secundárias (contaminantes) e a granulometria [12].

A importância de um material fundente está então relacionada com a sua capacidade para diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante a cozedura de corpos cerâmicos. Os elementos mais eficientes para promoverem a formação dessa fase líquida são os óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O) e alcalino-terrosos (CaO e MgO). Mas a viscosidade desta fase líquida é uma função da proporção entre os óxidos formadores de vidro (SiO_2 e Al_2O_3) e óxidos modificadores (Na_2O e K_2O), sendo influenciada também pela proporção relativa entre Na_2O e K_2O , pois enquanto o K_2O forma eutéticos a temperaturas mais baixas, o Na_2O é responsável por menores valores de viscosidade [13].

É também importante referir que, se por um lado o uso de fundentes apresenta vantagens por permitir obter alguns ganhos energéticos, por outro, o seu uso não se deve tornar abusivo, uma vez que o aumento do seu teor numa pasta cerâmica faz baixar a refractariedade, tendo como consequências o aparecimento de bolhas (reventadas ou não) em algumas zonas da peça ou por toda ela, com alterações do aspecto do vidrado, ou seja, o seu sobrecozimento [6].

Os feldspatos são os fundentes mais comumente utilizados em pastas cerâmicas gresificadas e que mineralogicamente são classificados como aluminossilicatos de sódio, potássio e cálcio. Estes minerais cristalizam no sistema monoclinico ou triclinico, com a particularidade de que, morfologicamente, praticamente não se distinguem entre si e é muito comum apresentarem as mesmas propriedades físicas.

As transformações polimórficas dos feldspatos que podem ocorrer são de pouca importância, pois estes tornam-se normalmente líquidos a elevadas temperaturas e vitrificam após o seu arrefecimento. Estes minerais podem ser extraídos selectivamente das rochas que os contêm, sendo elas, por exemplo, o granito, pegmatito, basalto, entre outras, ou então, se o conteúdo destes minerais for alto, as rochas podem ser directamente utilizadas [12].

Os pegmatitos constituem a principal fonte de feldspatos, sendo por isso mesmo objecto de exploração. Apresentam uma composição mineralógica semelhante à dos granitos, mas o seu grão é grosseiro, a espessura destes corpos é variável e as jazidas podem ser simples ou complexas, com dimensões muito variadas. Apesar destas dificuldades constituem os depósitos de feldspatos tradicionalmente mais explorados. Quanto mais ácido for o carácter do pegmatito e mais elevadas forem as relações K/Na e Na/Ca, mais favorável é a sua composição do ponto de vista do interesse cerâmico [14].

Uma outra fonte de feldspato é o sienito nefelínico, rocha composta essencialmente por feldspato potássico e por nefelina, onde o teor de alcalis é mais elevado. Contudo, apenas os sienitos com mais de 20% de nefelina é que têm interesse industrial.

Na Tabela 1.1 encontra-se a composição química dos diferentes tipos de feldspatos usados na indústria cerâmica, assim como a de um sienito nefelínico [14].

Tabela 1.1 – Composição química de diferentes feldspatos e de um sienito nefelínico, usados na indústria cerâmica [14].

Componentes químicos	Feldspato sódico	Feldspato potássico	Sienito nefelínico
SiO₂	67,54%	67,04%	61,40%
Al₂O₃	19,25	18,02	22,74
Fe₂O₃	0,06	0,04	0,06
CaO	1,94	0,38	0,70
K₂O	4,05	12,10	4,95
Na₂O	6,96	2,12	9,54
Perda ao rubro	0,13	0,30	0,60

Os feldspatos sódicos actuam como um fundente mais eficaz do que os feldspatos potássicos, pelo que um aumento destes num corpo cerâmico faz diminuir a refractaridade do material produzido. Em algumas situações, utiliza-se uma combinação destes dois tipos de feldspatos com o propósito de fazer baixar o ponto de fusão, que neste caso devem possuir um baixo teor de ferro (< 0,1%).

Quanto mais fino for o feldspato mais baixa será a temperatura de vitrificação de uma determinada pasta. Em cerâmica, por vezes utiliza-se uma mistura de feldspato e quartzo, podendo a proporção deste atingir os 30% [14].

Os feldspatos alcalinos permitem aplicações em pastas cerâmicas, principalmente em formulações de porcelana e revestimentos em porcelanato, mas também são usados como fundentes em vidrados e na indústria vidreira [12].

Na indústria cerâmica, o feldspato é o segundo componente mais importante na formulação da pasta logo a seguir à argila. Funde a uma temperatura inferior ao quartzo e à argila, rodeando as partículas destas matérias-primas e unindo-as através da tensão superficial da fase líquida formada. A sua fusão dissolve em primeiro lugar parte do quartzo e só depois parte da metacaulinite. Na Tabela 1.2 é possível verificar o teor tipicamente utilizado deste mineral, na composição de alguns produtos cerâmicos [14].

Tabela 1.2 – Conteúdo de feldspato utilizado na composição de alguns produtos cerâmicos [14].

Cerâmicos	% Feldspato
Porcelana eléctrica	30 - 50
Louça sanitária	25 - 35
Porcelana química	15 - 30
Mosaicos e azulejos	10 - 55
Grés	5 - 25

No fabrico do vidro, as matérias-primas feldspáticas são utilizadas como fonte de alumina e acessoriamente de óxido alcalino.

Além dos feldspatos, ainda existem outros minerais que podem ser utilizados como fundentes, como por exemplo, a volastonite, o espodumênio, etc. [12].

1.4. Engobes

Os engobes têm vindo a ganhar cada vez mais importância na indústria cerâmica, e não apenas sob o ponto de vista tecnológico, mas também comercial, uma vez que as empresas cerâmicas de pavimentos e revestimentos consomem volumes consideráveis deste composto. Contudo, ainda existe uma carência de literatura sobre este assunto, o que dificulta uma abordagem mais técnica e actualizada sobre os engobes.

Muitos autores consideram que um engobe é um tipo especial de vitrado, cuja diferença entre eles se baseia na quantidade de fase líquida formada durante a cozedura, que no caso dos engobes será consideravelmente inferior [15].

Em linguagem mais técnica, um engobe pode ser considerado como uma cobertura aplicada num corpo cerâmico cru ou cozido, constituído por uma mistura de argilas, caulinos, materiais não plásticos e, algumas vezes, por corantes cerâmicos. Ou seja, esta camada intermédia, entre o suporte cerâmico e o vitrado, é normalmente constituído por materiais que compõem o vitrado, mas com teores elevados em argilas ou caulinos.

A utilização de engobes tem como principais finalidades as seguintes situações [15]:

- Eliminar imperfeições da superfície do corpo cerâmico, aumentando a homogeneidade do mesmo para receber o vidrado;
- Mascarar a cor do corpo cerâmico, sempre que necessário;
- Diminuir as desgaseificações produzidas por decomposições no corpo cerâmico, através do vidrado, em monocozedura;
- Isolar a camada de vidrado do corpo cerâmico, de forma a eliminar as reacções de decomposição que o vidrado fundido provoca nos componentes da pasta;
- Proporcionar um efeito estético de maior alcance.

Uma outra finalidade na utilização dos engobes é também a redução de custos, pois a sua aplicação permite diminuir a espessura da camada de vidrado, e dessa forma, tendo em vista que os engobes são mais baratos que os vidrados de boa qualidade, consegue-se uma considerável redução dos custos de produção [15].

Finalmente, um engobe assegura uma maior constância das cores, independentemente da cor e da qualidade do suporte cerâmico. Para isso, deve ser aplicado como uma camada intermediária lisa, branca e ligeiramente fundente [16].

1.4.1. Propriedades mais relevantes

Com o natural avanço tecnológico, o engobe deixou de ser apenas uma mistura de matérias-primas baratas para esconder a cor do corpo cerâmico e passou a ser um material que confere vantagens técnicas importantes [15].

Este tipo de material deve ser fisicamente homogéneo e a sua granulometria deve ser devidamente controlada, devido a diversos factores:

- No caso da desgaseificação dos carbonatos, se o grão não for reduzido irá produzir núcleos de desgaseificações;
- As fissuras na secagem são influenciadas pelo tamanho dos grãos;
- A presença de partículas minerais nas argilas com tamanhos superiores a 80 μm podem produzir manchas, poros e bolhas, segundo a sua natureza;
- A desgaseificação através do engobe diminui com o tamanho de partícula [16].

A retracção do engobe, durante a secagem e a cozedura, deve ser moderada e adaptada ao suporte sobre o qual se aplica, seja cru ou cozido. É a aderência em cru do engobe e a formação de uma boa interface durante a cozedura que os mantêm unidos, sem defeitos nas decorações e vidrados que possam ser aplicados sobre ele.

Finalmente, a interface formada com o suporte depende do teor de óxidos fundentes no engobe, assim como das matérias-primas que o compõem [16].

1.4.2. Matérias-primas típicas de um engobe

Os critérios utilizados para a escolha das matérias-primas utilizadas num engobe baseiam-se na [16]:

- Plasticidade, seleccionando assim materiais plásticos e não plásticos, os quais irão posteriormente ter influência na reologia e nas respectivas condições de aplicação;
- Composição química, optando por materiais fundentes, os quais irão afectar a quantidade de fase líquida formada durante a cozedura.

Como materiais plásticos, são empregues habitualmente argilas plásticas (“ball clay”) e caulinos primários e secundários. As propriedades desejadas com este tipo de material passam por uma adequada brancura após cozedura, uma boa textura, boa aderência e uma diminuição da ocorrência de defeitos durante a secagem e em posteriores aplicações. Também são utilizados para promoverem uma boa desfloculação, baixa viscosidade e tixotropia das suspensões.

Para além da sua boa capacidade de aderência, as argilas plásticas são muito utilizadas também pelo facto de vitrificarem a temperaturas relativamente baixas (1170 - 1280°C) [16].

Já os caulinos são constituintes bastante importantes devido à sua elevada brancura e refractariedade quando cozidos, baixa plasticidade e por apresentarem uma baixa retracção durante a secagem e a cozedura.

No que toca aos materiais não plásticos, pretendem-se que sejam refractários ou fundentes, relativamente à temperatura de utilização do engobe. A quantidade a ser

utilizada destes materiais depende do suporte que se deseja cobrir e da temperatura de cozedura. Além das propriedades referidas, estes materiais diminuem a viscosidade e a tixotropia, assim como a retracção do corpo cerâmico durante a secagem.

Como exemplos de materiais não-plásticos usados na composição dos engobes, podem ser referidos os feldspatos, talcos, quartzo, alumina e vários tipos de fritas.

Os feldspatos são muito utilizados em temperaturas elevadas (acima dos 1050°C), o que permite a desgaseificação dos materiais do suporte, antes da sinterização do engobe.

O uso de quartzo e de alumina deve-se ao seu carácter refractário, para além de actuarem como agentes branqueadores, embora a quantidade de quartzo a ser utilizada deva ser controlada, uma vez que tende a promover o fendilhamento dos vidrados aplicados sobre o engobe, por alteração do coeficiente de dilatação térmica [16].

1.4.3. Defeitos provocados pelos engobes

Os defeitos mais comuns que se encontram em peças cerâmicas, associados à aplicação de engobes, são:

- **Fissuramento:**
 - Excessiva retracção na secagem: devido a um teor elevado de materiais plásticos.
 - Moagem exagerada: o que se traduz em materiais muito finos.
 - Secagem demasiado rápida: principalmente em camadas de elevada espessura.
- **Poros e bolhas :**
 - Efeitos da preparação: a água e os materiais de granulometria bastante reduzida retêm grandes quantidades de ar, logo devem evitar-se agitações violentas nos tanques de homogeneização, e modificar as condições reológicas de modo a facilitar a eliminação dessas bolhas de ar.
 - Efeitos da aplicação: possíveis poeiras existentes no suporte cerâmico que podem reter o ar durante a aplicação do engobe, assim como suportes

porosos que absorvem rapidamente a água, produzindo bolhas de ar que se manifestam durante a cozedura.

- Efeitos da cozedura: a decomposição de certos materiais presentes no engobe pode provocar poros no próprio engobe e, consequentemente, no vidrado aplicado.
- **Descasque e fendilhamento:**
 - Estes defeitos são provocados por um deficiente acordo pasta – engobe, o que faz com que sejam introduzidas tensões, quer na pasta quer no engobe, durante o arrefecimento. Para que não ocorra o fendilhado é necessário que o engobe fique ligeiramente à compressão, mas, no entanto, se essas tensões forem exageradas podem conduzir ao outro defeito referido, o descasque [16].

De um modo geral, os engobes são usados para conferir às peças uma superfície mais suave ou para proporcionar uma determinada tonalidade base, preparando as peças cerâmicas para a decoração final. As características dos engobes, assim como dos vidrados, devem corresponder ao comportamento das peças, de forma a garantir uma ligação estável e duradoura entre o corpo cerâmico e o seu revestimento vítreo.

2. Procedimento experimental

Neste trabalho foram estudadas diferentes soluções de reciclabilidade, dentro do sector da cerâmica, para uma lama gerada na fábrica de limas SNA Europe, na terceira fase da sua produção (fase do acabamento) mais concretamente na etapa de limpeza.

Este capítulo apresenta os procedimentos utilizados na caracterização desse resíduo e na avaliação das propriedades finais dos produtos que o incorporam.

2.1. Caracterização da lama

Todo o trabalho experimental teve como principal objectivo o estudo de soluções de reutilização da lama da ETARI gerada na empresa produtora de limas anteriormente mencionada. O resíduo húmido foi recolhido directamente na respectiva empresa e antes de ser utilizado, foi seco em estufa a 110°C, durante 24 horas.

Para a caracterização da lama, determinou-se a sua composição mineralógica por difracção de raios X (DRX), composição química por fluorescência de raios X (FRX), percentagem de humidade, perda ao rubro, e ainda o seu comportamento quando aquecida, envolvendo a análise termogravimétrica (ATG), análise térmica diferencial (ATD) e análise dilatométrica (DL). Também se determinou a cor adquirida pela lama após calcinação a diferentes temperaturas, adoptando a escala do sistema CIELAB. Por fim, ainda se testou a constância das propriedades do resíduo ao longo do tempo (um mês e meio de produção).

2.1.1. Análise mineralógica por difracção de raios X (DRX)

A identificação de fases cristalinas presentes no resíduo industrial foi efectuada por difracção de raio X (DRX).

A amostra em pó foi ligeiramente compactada numa lâmina de vidro e analisada num difractómetro Rigaku Geigerflex D/max – C series, utilizando a radiação $K\alpha$ de uma ampola de cobre (comprimento de onda, $\lambda = 1,541 \times 10^{-10}$ m), 40 kV / 30 mA, com uma velocidade de varrimento de 2°/min, num intervalo de 4 a 80° 2 θ .

2.1.2. Análise química por fluorescência de raios X (FRX)

Para a preparação da amostra necessária para se determinar os elementos presentes no resíduo, foram utilizadas aproximadamente 5 g de lama, que foi prensada a frio na forma de pastilha. O espectrómetro utilizado foi o X' UNIQUE II, Philips.

2.1.3. Percentagem de humidade (% H)

Para determinar a percentagem de humidade (base húmida) procedeu-se à pesagem da amostra (P_1), a qual foi posteriormente seca em estufa a 110°C, durante 24 horas, para voltar a registar o seu peso (P_2). A percentagem de humidade (% H) é obtida pela equação:

$$\% H = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100$$

2.1.4. Percentagem de perda ao rubro (% P.R.)

Para determinar a perda ao rubro da lama aproveitou-se a amostra usada no cálculo da humidade e procedeu-se à sua calcinação em forno eléctrico, modelo Super Kanthal da Termolab (velocidade de aquecimento de 5°C/min até 1000°C, com patamar de 1 hora). Após a cozedura, retirou-se a amostra do forno e procedeu-se à sua pesagem (P_3). A percentagem de perda ao rubro (%P.R.) é obtida pela equação:

$$\% P.R. = \frac{P_2 - P_3}{P_2} \times 100$$

2.1.5. Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica permite determinar as perdas de massa sofridas pela amostra em pó, ao longo de um aquecimento pré-programado. O equipamento utilizado para a análise foi o aparelho da Netzsch (referência STA 409 EP) e os ensaios foram realizados a velocidade de aquecimento de 10°C/min e num intervalo de temperaturas de 20 a 1000°C. O material de referência foi alumina calcinada e os cadinhos utilizados foram ambos de alumina.

2.1.6. Análise térmica diferencial (ATD)

A análise térmica diferencial permitiu identificar a ocorrência de reacções endotérmicas e exotérmicas da amostra em pó, ou seja, de absorções e libertações de calor, durante um aquecimento pré-programado.

O equipamento utilizado foi o mesmo que o utilizado para a ATG, assim como as condições impostas para a respectiva análise.

2.1.7. Análise dilatométrica (DL)

Para realização da análise dilatométrica ao resíduo foi preparada uma amostra em forma de provete. Para o efeito foi colocada uma pequena quantidade de lama seca num suporte refractário, em cima de uma camada de alumina, para depois ser cozida em forno eléctrico, modelo Super Kanthal da Termolab (velocidade de aquecimento de 5°C/min até 1000°C, com patamar de 1 hora).

Este ensaio permitiu analisar o comportamento térmico da amostra ao longo de um aquecimento pré-programado (taxa de aquecimento de 10°C/min, num intervalo de temperatura entre 20 e 750°C). O equipamento utilizado foi um dilatómetro absoluto da marca Netzsch, modelo 402 EP. Foi também calculado o coeficiente de dilatação térmica cúbico (γ), entre os 20 e 400°C, obtido pela equação:

$$\gamma_{20-400} = 3 \times \frac{\Delta l}{l_0 \times \Delta T}$$

Na equação acima apresentada, Δl corresponde à variação de comprimento da amostra relativamente ao seu comprimento inicial, l_0 , quando é submetida a um determinado intervalo de temperaturas, ΔT .

2.1.8. Medição da cor

2.1.8.1. Preparação das amostras

Para se determinar a cor adquirida pela lama após a sua calcinação a diferentes temperaturas (900°C, 950°C e 1000°C) procedeu-se inicialmente à preparação das amostras. Estas foram obtidas por prensagem a seco, numa prensa hidráulica, colocando-se cerca de 5 g de lama seca num molde metálico de 2,5 cm de diâmetro (pressão de prensagem usada = 100 MPa).

As amostras em forma de botão foram calcinadas num forno eléctrico, modelo Super Kanthal da Termolab (velocidade de aquecimento de 5°C/min até à temperatura escolhida, com patamar de 1 hora).

Para se conseguir visualizar as alterações na cor sofridas pela lama à medida que a temperatura de cozedura aumenta, colocou-se uma camada uniforme de lama sob uma placa chacotada, que foi em seguida cozida num forno de gradientes na empresa Esmalglass, obtendo-se um intervalo de temperaturas entre 800 - 1250°C.

2.1.8.2. Caracterização colorimétrica

Para se determinar as medidas colorimétricas das amostras calcinadas, recorreu-se ao uso do colorímetro da marca Minolta, modelo Color Reader CR 10.

Para isso, com já foi referido anteriormente, adoptou-se a escala do sistema CIELAB, no qual o parâmetro L^* corresponde à luminosidade (numa escala de 0 a 100, que representam o preto e branco, respectivamente), o parâmetro a^* traduz a componente verde

($a^* < 0$) ou vermelha ($a^* > 0$) e o parâmetro b^* corresponde à componente azul ($b^* < 0$) ou amarela ($b^* > 0$).

2.1.9. Avaliação da reprodutibilidade das características da lama

Para se avaliar a constância das propriedades da lama, ao longo do tempo, foram recolhidas pequenas amostras da mesma, duas vezes por semana (terças e quintas-feiras), na unidade fabril, durante mês e meio.

Após a sua recolha, as amostras foram secas em estufa a 110 °C, durante 24 horas, e em seguida foram prensadas na forma de botão, para serem posteriormente cozidas (900°C), seguindo-se a metodologia descrita no ponto 2.1.8.1.

2.2. Soluções de reciclabilidade da lama

2.2.1. Aplicação como fundente

Para se estudar a acção da lama como fundente, foram estudadas três composições distintas para uma pasta de grés doméstico.

A primeira apresentava-se livre de lamas, ou seja, foi a pasta padrão que serviu como referências (pasta produzida industrialmente pela empresa Primagera III, Bustos - Aveiro) incorporando as outras duas substituições do feldspato presente na pasta por lama. A Tabela 2.1 mostra a composição química das matérias-primas empregues na formulação da pasta padrão, sob a forma de óxidos, juntamente com a respectiva perda ao rubro.

As composições formuladas encontram-se registadas na Tabela 2.2 e a nomenclatura utilizada para referenciar essas mesmas pastas é a seguinte: PP = pasta padrão; P8L = pasta com 8% de lama; P16L = pasta com 16% de lama.

Os provetes da pasta padrão foram processados laboratorialmente a partir de pasta plástica produzida na Primagera III. Os provetes das pastas P8L e P16L foram processados em laboratório, nas mesmas condições de conformação da pasta padrão, partindo da utilização exclusiva das matérias-primas utilizadas industrialmente.

Tabela 2.1 – Composição química das matérias-primas usadas na formulação da pasta padrão e das novas pastas [17].

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	P.R.
Argila 1	56,8	27,7	0,70	2,10	0,70	0,70	1,90	0,60	-	-	8,9
Argila 2	56,7	28,6	0,70	1,60	0,10	0,50	1,40	0,20	<0,01	0,20	10,3
Caulino Branco	52,0	30,0	0,29	2,00	<0,5	0,50	3,10	<0,50	<0,10	<0,5	11,0
Caulino Amarelo	52,0	29,0	0,19	3,50	<0,5	<0,5	3,90	<0,50	<0,10	<0,5	9,9
Areia	96,8	0,6	0,06	0,08	0,03	<0,01	0,47	0,18	0,01	0,02	0,3
Feldspato	73,0	15,0	0,02	0,15	0,30	0,08	3,50	4,00	0,04	0,15	1,0

Uma vez que se substituiu o feldspato usado como fundente na pasta de grés por lama, foram também realizados testes de fusibilidade comparativos entre esses mesmos materiais.

Tabela 2.2 – Formulações das três pastas de grés em estudo.

	PP	P8L	P16L
Argila 1	22%	22%	22%
Argila 2	6%	6%	6%
Caulino Branco	14%	14%	14%
Caulino Amarelo	18%	18%	18%
Areia	17%	17%	17%
Cacos	7%	7%	7%
Feldspato	16%	8%	-
Lama	-	8%	16%

2.2.1.1. Preparação e caracterização das pastas de grés em estudo

2.2.1.1.1. Dosagem

As matérias-primas foram secas a 110°C em estufa, durante 24 horas, e pesadas de acordo com as formulações elaboradas e descritas na Tabela 2.2.

2.2.1.1.2. Moagem e homogeneização

Depois de devidamente doseadas, as matérias-primas duras, juntamente com a lama e a argila (usada como agente suspensor), foram moídas em moinho de bolas durante 14 horas, às quais foram adicionadas, posteriormente, as restantes matérias-primas plásticas, tendo permanecido cerca de 3 horas em agitação (turbo-diluidor).

Após passagem da barbotina num peneiro de 125 µm para eliminação de alguma impureza, a remoção parcial de água foi efectuada em moldes de gesso.

2.2.1.1.3. Obtenção de corpos de prova

Os provetes necessários aos ensaios de caracterização foram obtidos por extrusão. Para isso foi utilizada uma extrusora de dupla hélice com vácuo, da marca Netzsch, modelo 250.05 (Figura 2.1), sendo obtidos cerca de 36 provetes cilíndricos (18 para caracterização em seco e os outros 18 para caracterização em cozido).



Figura 2.1 – Vista geral da extrusora em modo de funcionamento.

É de salientar que durante a conformação da pasta P16L, devido à sua reduzida plasticidade, foi necessário adicionar cerca de 2% de plastificante Zusoplast PS1 e 2% de lubrificante Zusoplast O59 (em relação ao seu peso seco) para permitir a sua extrusão.

2.2.1.1.4. Secagem e cozedura

Todos os provetes foram secos, numa primeira etapa ao ar livre e, posteriormente, numa estufa a 110°C. Metades deles foram cozidos a 1150°C (temperatura de anel de Buller) na própria unidade fabril produtora de grés doméstico (Primagera III).

2.2.1.1.5. Caracterização das pastas

2.2.1.1.5.1. Caracterização térmica

O comportamento térmico das três composições foi avaliado através das análises ATD, ATG, DI (em cru e cozido), tendo permitido o cálculo dos respectivos coeficientes de dilatação térmica cúbicos das amostras cozidas e caracterizar o tipo de reacções que ocorreram durante o aquecimento. Estas análises foram realizadas nas mesmas condições que as referidas anteriormente nos pontos 2.1.5, 2.1.6 e 2.1.7, com a excepção da gama de temperaturas utilizadas (neste caso no intervalo de 20 - 1180°C). Nas análises dilatométricas, as amostras (cruas e cozidas) das pastas na forma de provete necessárias às análises foram obtidas a partir das amostras previamente extrudidas.

2.2.1.1.5.2. Caracterização física

Todos os provetes foram usados para determinar a retracção linear, após secagem (verde - seco) e após cozedura (seco - cozido). Para isso marcaram-se os provetes em verde com dois traços afastados de 10 cm de comprimento (l_0) (Figura 2.2) tendo esse afastamento sido medido novamente depois da secagem (l_1) e depois da cozedura (l_2). A retracção linear (% R.L.) após secagem e após cozedura é dada, respectivamente, pelas equações:

$$\% R.L._{(V-S)} = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \times 100 \quad \% R.L._{(S-C)} = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \times 100$$

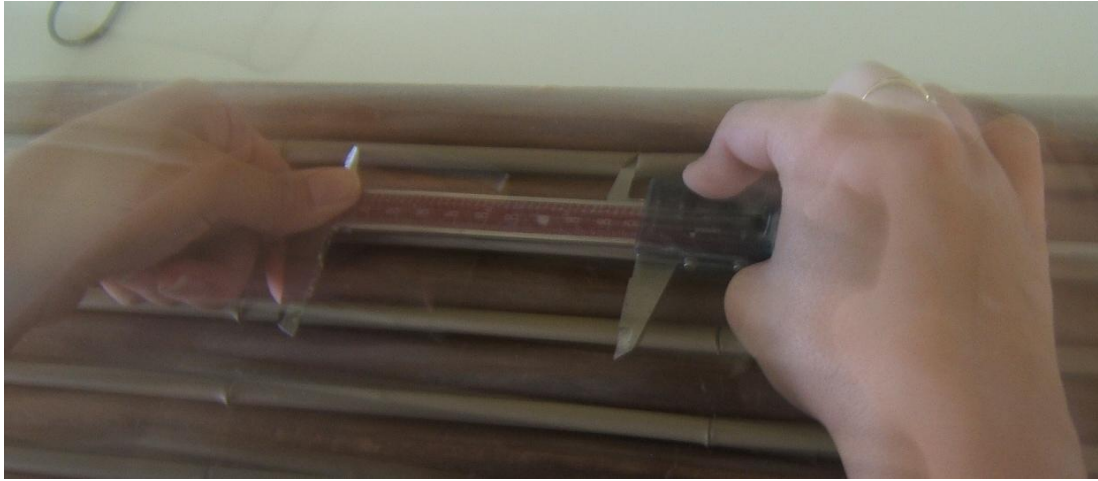


Figura 2.2 – Pormenor da marcação dos provetes em verde.

Também foi determinada a resistência à flexão, tanto em seco como em cozido. Para isso, realizou-se o teste de flexão em três apoios, num tensómetro LLOYD Instruments LR 30K, tendo-se registado a distância inter-apoios (l), de onde se obteve a força máxima (F) que os provetes suportaram quando foram submetidos ao esforço de flexão. A tensão de ruptura (M) é dada por:

$$M = \frac{8 \times F \times l}{\pi \times d_M^3}$$

O diâmetro médio do provete (d_M) é determinado através da seguinte relação:

$$d_M = \frac{2d_1 + d_2 + d_3}{4}$$

Na equação acima apresentada, d_1 representa o diâmetro do provete na zona de fractura e na direcção de aplicação da força e d_2 e d_3 são os diâmetros correspondentes a direcções desfasadas de 30° em relação à anterior.

Nos provetes cozidos determinou-se ainda o seu volume de poros traduzido na percentagem de absorção de água. Para isso pesaram-se partes de provetes obtidos no ensaio de resistência à flexão (P_3), os quais foram posteriormente mergulhados durante 10

minutos em água a ferver e depois outros dez minutos em água fria, para serem novamente pesados (P_4). A percentagem de absorção de água é dada por:

$$\% \text{ absorção de água} = \frac{P_4 - P_3}{P_3}$$

2.2.1.1.5.3. Caracterização colorimétrica

Para se avaliar a alteração sofrida na cor da pasta, provocada pela introdução da lama, procedeu-se à determinação das medidas colorimétricas de amostras das composições em estudo, depois de cozidas, seguindo-se para isso a metodologia descrita no ponto 2.1.8.2.

2.2.1.2. Testes comparativos de fusibilidade

A comparação da fusibilidade entre a lama e o feldspato foi realizada pelo método do botão. As respectivas amostras foram obtidas por prensagem a seco e calcinadas num forno eléctrico, seguindo-se o método e as condições de cozedura adoptadas na preparação de amostras para a medição da cor da lama calcinada, referidas em 2.1.8.1. A única diferença encontra-se nas temperaturas de calcinação praticadas, que neste caso foram 1050, 1100 e 1150 °C (temperatura de anel), sendo esta última calcinada em ciclo industrial.

2.2.2. Aplicação em engobes

Para a avaliação da aplicação da lama como matéria-prima na formulação de um engobe foram desenvolvidas várias composições, utilizando-se diferentes proporções de lama e caulino (Tabela 2.3).

Além disso, foi também realizado pela empresa Esmalglass, um ensaio standard utilizando a lama como matéria-prima na formulação de um vidrado. Esse vidrado foi aplicado sobre uma placa de chacota (com e sem engobe), em camadas com diferentes espessuras, sendo a sua composição composta por 20% de lama e 80% de frita 1036. A amostra preparada foi cozida a 1075°C (temperatura de anel) na própria empresa.

Tabela 2.3 – Registo das composições de engobe estudadas.

Composição	% Lama	% Caulino
1	90	10
2	80	20
3	75	25
4	70	30

2.2.2.1. Preparação e caracterização das composições para engobes

2.2.2.1.1. Preparação das amostras

Foram preparadas quatro suspensões de engobes de cerca de 100g cada, colocando aproximadamente 40% de água e juntando as matérias-primas nas proporções indicadas na Tabela 2.3.

Depois de homogeneizadas, em moinho de bolas durante 15 minutos, uma parte das suspensões foi aplicada sobre peças chacoalhadas e as restantes foram colocadas a secar em estufa a 110°C. Após secagem, foram preparadas amostras por prensagem a seco na forma de botão, seguindo-se a metodologia descrita no ponto 2.1.8.1.

Tanto as peças de chacota com as suspensões aplicadas como os botões prensados foram cozidos a 1000°C, num forno eléctrico, modelo Super Kanthal da Termolab (velocidade de aquecimento de 5°C/min, com patamar de 1 hora).

2.2.2.1.2. Caracterização das composições

As peças de chacota com as suspensões aplicadas apenas serviram para analisar, visualmente, o aspecto superficial, o brilho e a textura.

As amostras em forma de botão foram utilizadas para determinação das medidas colorimétricas, de acordo com os procedimentos relatados em 2.1.8.2.

3. Resultados e discussão

Os resultados obtidos na caracterização do resíduo em estudo, assim como os da avaliação das propriedades finais dos produtos que o incorporam, encontram-se descritos ao longo deste capítulo.

Uma vez que a lama é maioritariamente proveniente da etapa de limpeza das limas, que é efectuada através da projecção de esferas de vidro contra a sua superfície, é de esperar que a mesma seja composta essencialmente por vidro, e, por isso mesmo, o seu comportamento será um reflexo da presença maioritária deste componente.

3.1. Caracterização da lama

O aspecto da lama, pronta para ser utilizada, pode ser observado na Figura 3.1 e tal como se verifica, apresenta-se ligeiramente acinzentada. Esta amostra encontra-se seca, mas foi recepcionada com cerca de 22% de humidade (base húmida).



Figura 3.1 – Resíduo industrial estudado nas condições de utilização (após secagem).

3.1.1. Caracterização química e mineralógica da lama

O difractograma obtido por DRX (Figura 3.2) revela que a lama estudada se apresenta numa fase amorfa, ou seja, uma estrutura muito semelhante à de um vidro, em que não são detectáveis fases cristalinas.

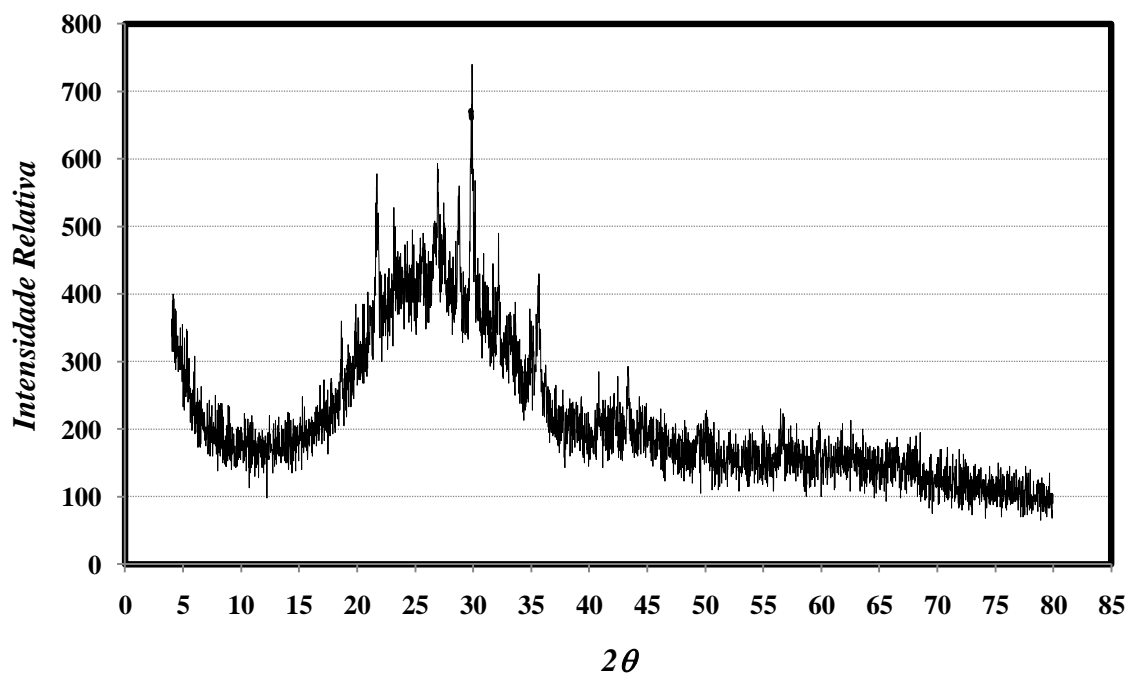


Figura 3.2 – Difractograma obtido por DRX da lama em estudo.

A análise de FRX complementa o resultado acima apresentado e vem confirmar que a lama em estudo é maioritariamente constituída por SiO_2 , Na_2O e CaO , coincidente com a composição base da maioria dos vidros comuns (Tabela 3.1).

No que toca a elementos minoritários, como se pode verificar pela Tabela 3.2, prevalece o chumbo, bário, zinco, manganês e crómio, que apesar de existirem em pequenas quantidades, em conjunto com a presença de óxido de ferro podem ter alguma interferência na cor adquirida pela lama (castanho/esverdeado após a sua calcinação, ver 3.1.3) e pelos produtos onde esta possa ser incorporada.

Tabela 3.1 - Composição química em óxidos (FRX) da lama em estudo (% ponderal).

Componentes	% ponderal	Componentes	% ponderal
SiO₂	70,91	K₂O	0,49
Na₂O	10,29	TiO₂	0,06
CaO	9,35	MnO	0,01
Al₂O₃	3,61	P₂O₅	0,01
MgO	2,31	Perda ao Rubro	1,64
Fe₂O₃	1,31	Total	99,99

Tabela 3.2 – Composição química da lama em estudo, em elementos minoritários (ppm).

Elementos	ppm	Elementos	ppm
Pb	331,20	Se	0,80
Ba	276,50	Th	0,50
Zn	115,10	Ag	nd
Mn	97,60	Bi	nd
Cr	91,70	Cd	nd
Zr	74,80	Co	nd
Sr	65,30	Cs	nd
Sn	47,50	Ge	nd
Ce	41,40	Hf	nd
Sb	22,70	I	nd
Rb	18,90	La	nd
Cu	17,20	Nb	nd
Ni	9,70	Nd	nd
As	6,00	Sm	nd
Sc	4,90	Ta	nd
V	3,90	Te	nd
Y	3,40	Tl	nd
Ga	2,90	U	nd
Mo	2,60	Yb	nd
Br	1,70	W	nd

3.1.2. Caracterização térmica da lama

A análise termogravimétrica (Figura 3.3) mostra que o resíduo começa por ter uma perda de massa ($\approx 100^\circ\text{C}$), causada pela perda de alguma humidade residual e que é acompanhada por um efeito endotérmico verificado na análise térmica diferencial. Este pico endotérmico atinge o seu máximo a 100°C e é seguido de uma reacção exotérmica ($150 - 520^\circ\text{C}$), com a qual prossegue a perda de peso, que deverá estar relacionada com a decomposição de alguns compostos orgânicos. Aos 560°C observa-se um pico endotérmico acompanhado de uma ligeira perda de massa, que provavelmente se deve à eliminação de água proveniente da decomposição do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{HO})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$) usado na ETARI [18].

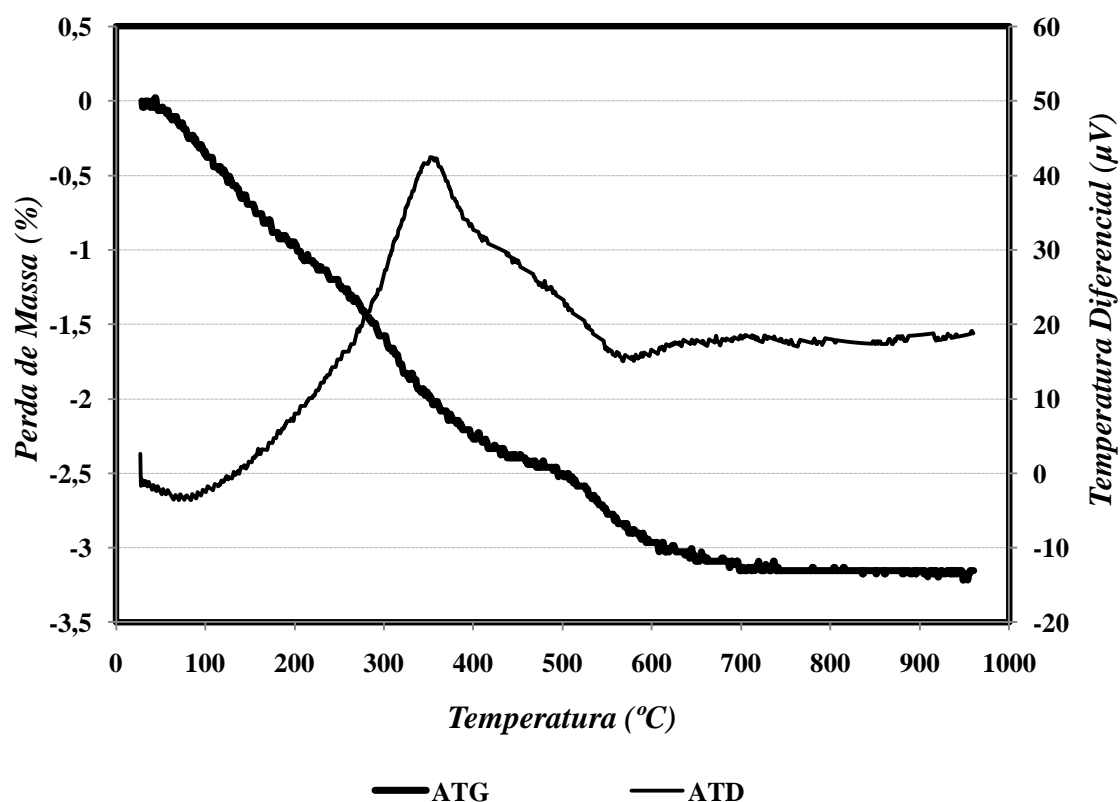


Figura 3.3 - Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (ATG) da lama seca (110°C).

A curva dilatométrica (Figura 3.4) assemelha-se a uma curva de expansão térmica típica de um vidro, em que numa primeira fase evidencia um comportamento comum a qualquer sólido aquecido, uma vez que dilata com o aumento da temperatura. Por volta dos 550°C atinge-se a temperatura de transformação e, a partir daqui, a dilatação térmica aumenta muito com a temperatura, até se atingir a denominada temperatura de amolecimento dilatométrico, por volta dos 700 °C.

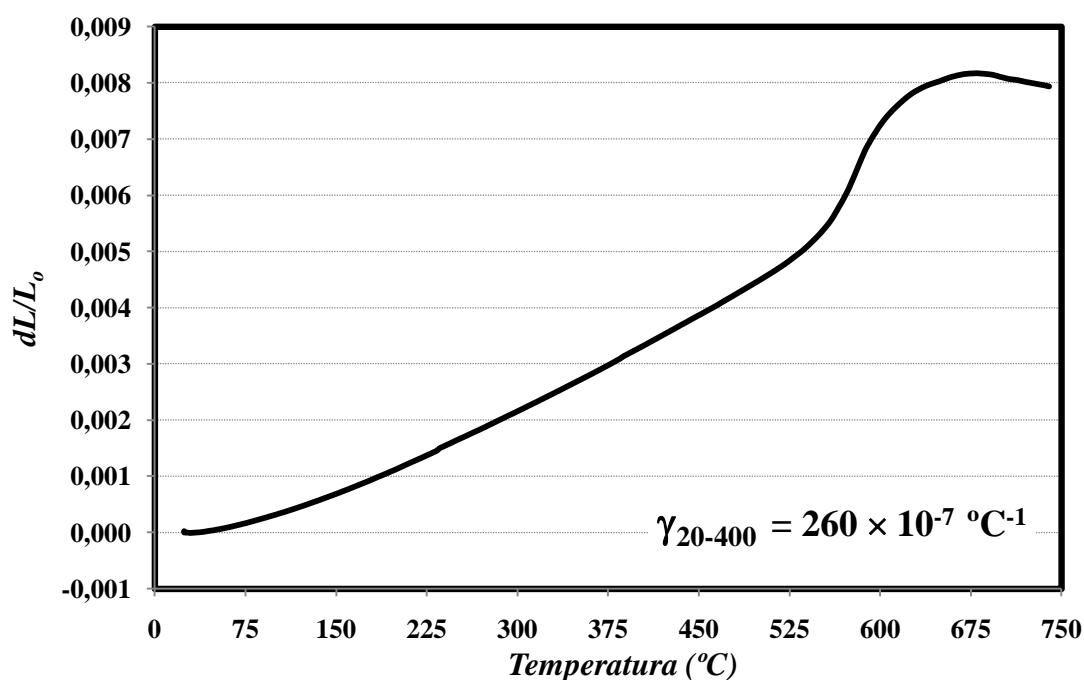


Figura 3.4 - Análise dilatométrica da lama em estudo e indicação do respectivo coeficiente de dilatação térmica cúbico (γ).

Durante o aquecimento, no intervalo de temperaturas referido (temperatura de transformação e de amolecimento), a lama passa de um estado sólido para um estado viscoso, facilmente deformável. Os eventuais problemas que possam existir devido ao resíduo apresentar este comportamento, surgem durante o arrefecimento, pois abaixo da temperatura de transformação este volta ao estado sólido, tornando-se frágil.

3.1.3. Caracterização colorimétrica da lama

Relativamente às propriedades cromáticas, a lama desenvolve diferentes tonalidades, depois de calcinada, dependendo da temperatura praticada. A baixas temperaturas de calcinação, apresenta uma cor acastanhada (provavelmente devido à presença de impurezas, tais como o manganês), que vai clareando à medida que a temperatura aumenta, até que adquire uma coloração esverdeada (presença de crómio), por volta dos 950-1000°C, tal como se pode verificar na Figura 3.5.

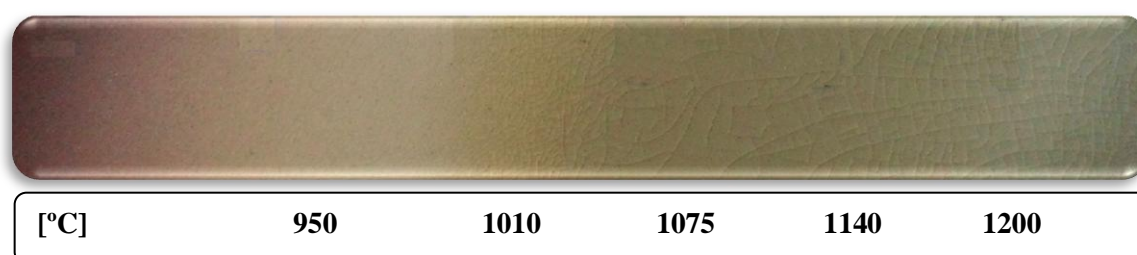


Figura 3.5 – Evolução da cor desenvolvida pela lama a diferentes temperaturas de calcinação.


Para além da cor, o próprio aspecto superficial da lama sofre alterações com o aumento da temperatura, uma vez que a sua superfície matizada e rugosa para as temperaturas mais baixas (< 950°C) dá lugar a uma superfície lisa e brilhante a partir dos 1050°C. Porém esta mudança é acompanhada pelo aparecimento de fendilhamento, defeito devido ao desajuste do coeficiente de dilatação da lama (mau acordo pasta/vidrado).

Após a determinação das medidas colorimétricas, registadas na Tabela 3.3 (onde se apresentam também as fotografias das respectivas amostras calcinadas a diferentes temperaturas), verifica-se que à medida que a temperatura de calcinação aumenta, as amostras apresentam-se mais luminosas (L^* aumenta). Isto acontece devido à cor mais escura, adquirida a baixas temperaturas, diminuir de intensidade quando a temperatura de calcinação aumenta.

A 900°C os valores obtidos para os parâmetros a^* e b^* mostram que prevalecem as componentes, vermelha e amarela, resultando na cor acastanhada. Para 1000°C, com a alteração de tonalidade registada, deixa de prevalecer a componente vermelha que é substituída pela componente verde, mas de menor valor absoluto. Neste caso são visíveis

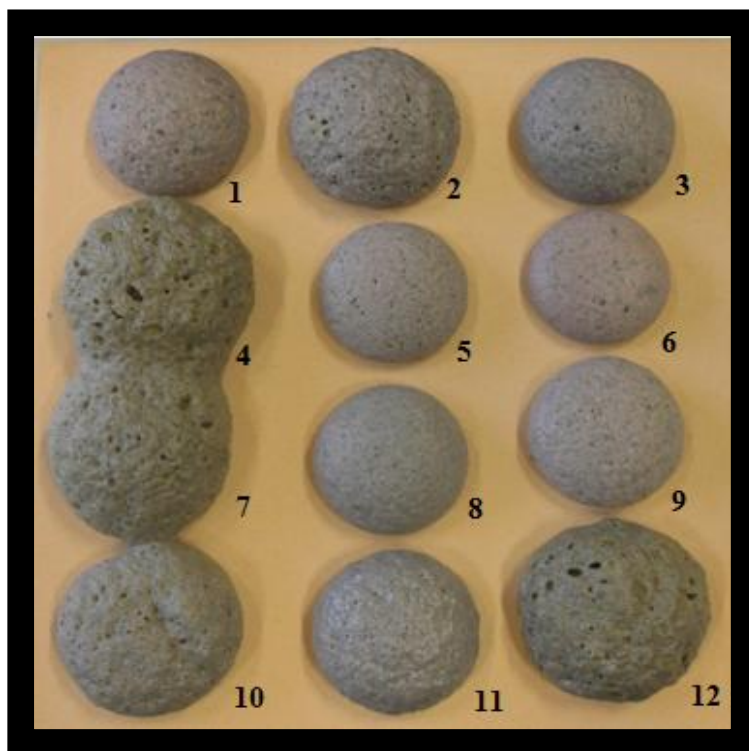
também a presença de pintas escuras isoladas, provenientes eventualmente da presença de pequenas limalhas de metal, com origem no processo de limpeza das limas.

Tabela 3.3 – Valores dos parâmetros $L^*a^*b^*$ da lama calcinada a diferentes temperaturas e fotografias das respectivas amostras.

Temperatura de calcinação	Fotografia	Parâmetros		
		L^*	a^*	b^*
900 °C		50,2	+9,9	+3,8
950 °C		58,8	+ 6,5	+ 2,5
1000 °C		74,3	- 3,7	+ 6,7

3.1.4. Avaliação da constância das propriedades da lama, ao longo do tempo

Pela análise da Figura 3.6, facilmente se conclui que as propriedades da lama ao nível da fusibilidade não são constantes ao longo do tempo, o que se torna desvantajoso uma vez que a sua incorporação em produtos cerâmicos pode provocar modificações indesejáveis no produto e/ou no circuito produtivo. Em alternativa poderão exigir correcções sucessivas nas composições onde for incorporada e, por isso mesmo, ambas as situações podem inviabilizar a reutilização desta lama.



Datas da recolha das amostras da lama de ETARI

1 – 13/04/2010	4 – 22/04/2010	7 – 04/05/2010	10 – 13/05/2010
2 – 15/04/2010	5 – 27/04/2010	8 – 06/05/2010	11 – 18/05/2010
3 – 20/04/2010	6 – 29/04/2010	9 – 11/05/2010	12 – 20/05/2010

Figura 3.6 – Resultados do teste realizado à lama para avaliar a reprodutibilidade das suas características.

3.2. Acção da lama como fundente

3.2.1. Caracterização térmica das pastas

A Figura 3.7 mostra os resultados das análises termogravimétricas realizadas para as três composições estudadas (pastas para aplicação industrial).

Analisando os resultados, verifica-se que logo no início do ensaio até aos 150°C existe uma perda de massa de cerca de 2%, comum às três composições em estudo, que se deve à eliminação da água livre (humidade residual).

Enquanto que para as duas primeiras composições estudadas não se verificam variações significativas de peso até cerca dos 500°C, o mesmo não acontece para a terceira composição, ou seja, para a pasta P16L, um vez que apresenta uma significativa perda de massa entre os 150 - 500°C, aproximadamente. Isto deve-se à grande quantidade de lama incorporada na pasta, mas essencialmente à queima da quantidade de ligante e plastificante que foi incorporada nesta pasta para facilitar a sua extrusão, precisamente num total de 4%, que é, aproximadamente, o valor da perda de massa registada na ATG nessa gama de temperaturas.

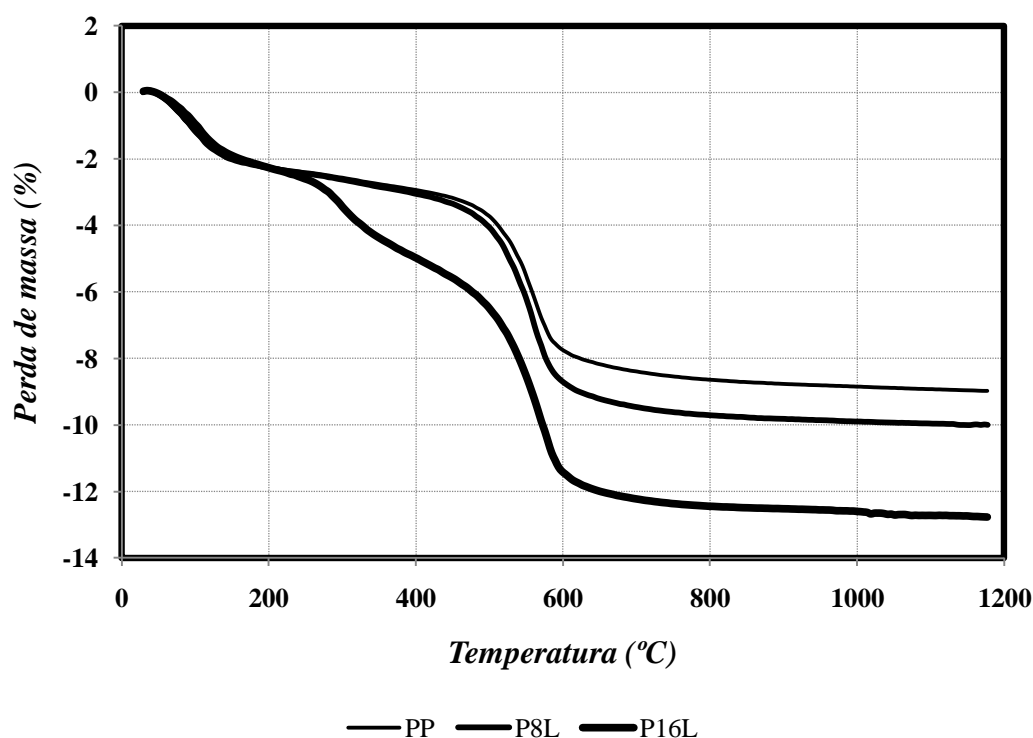


Figura 3.7 – Análise termogravimétrica realizada às três composições em estudo.

Por fim, verifica-se uma outra perda de massa, desde os 500 °C aos 650 °C (entre 4-5%), também comum às três composições em estudo, que se deve à eliminação da água de constituição dos argilominerais presentes.

No geral, como seria de esperar, a pasta P16L sofre uma maior perda de peso total. Quanto à pasta P8L, esta apresenta um comportamento muito semelhante ao da pasta PP, apesar de também apresentar uma maior perda de peso devido às decomposições verificadas na lama (como se pode confirmar pelos resultados anteriores, Figura 3.3).

A análise térmica diferencial (Figura 3.8) serviu para confirmar os resultados anteriores (da ATG). Verifica-se um pico endotérmico, com um máximo por volta dos 100°C, comum às três composições estudadas, que corresponde à libertação da água livre e um segundo, de maior intensidade e com um máximo por volta do 550°C, que corresponde à saída das águas de constituição (picos estes que como se viu são acompanhados por perda de massa).

A pasta P16L apresenta um pico exotérmico de intensidade significativa com máximo por volta dos 350°C, que é coincidente com a ATD realizada à lama (Figura 3.3) e que em acumulação indica também a queima dos aditivos orgânicos incorporados na pasta durante a sua conformação (plastificante e lubrificante).

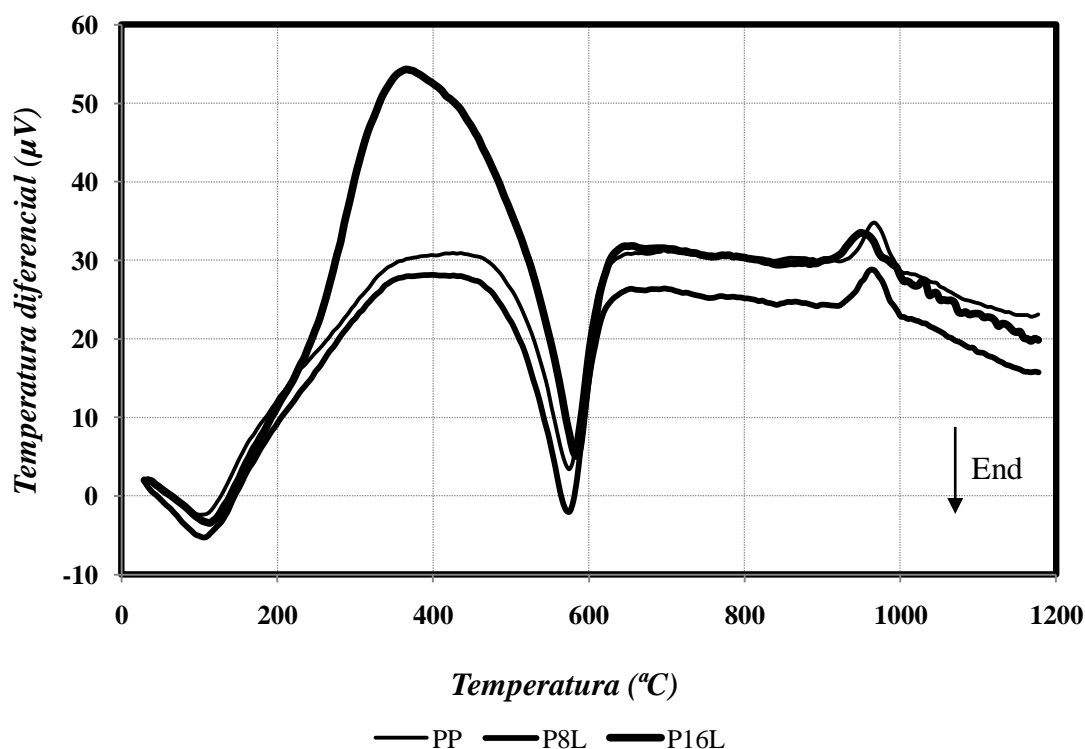


Figura 3.8 - Análise térmica diferencial realizada às três composições em estudo.

Por volta dos 970°C verifica-se um pico exotérmico, também comum às três composições em estudo, que corresponde à formação de mulite (mulite primária), mas desta vez sem se verificar perda de peso, uma vez que se trata de uma cristalização.

Na Figura 3.9 estão representados os resultados das análises dilatométricas realizadas aos provetes secos das três composições.

Em termos globais, o comportamento das pastas é muito semelhante. Até cerca dos 600°C é a pasta PP que sofre uma maior dilatação, enquanto que para a pasta P16L essa dilatação é menos significativa, o que indicia que nesta fase a lama funciona como um inerte. Em seguida, nota-se uma pequena retracção para as três composições por volta dos 600°C que corresponde à saída da água de constituição. Segue-se uma zona de patamar até ao início do processo de sinterização que é acompanhado por uma forte retracção, a qual se verifica, precocemente, para a pasta P16L (850°C) dado o elevado teor em lama. Para a pasta P8L esta retracção inicia-se por volta dos 890°C, e para a pasta padrão isso acontece por volta dos 910°C.

Das três composições, mais uma vez é a pasta P16L a que mais se diferencia do comportamento da pasta PP, pois apresenta no total uma maior retracção. Por outro lado, a pasta P8L apresenta um comportamento mais semelhante ao da pasta padrão.

É de realçar que a introdução de lama na pasta faz baixar a temperatura de fusão desta, confirmando a sua capacidade de actuação como fundente, antecipando o processo de sinterização do corpo cerâmico.

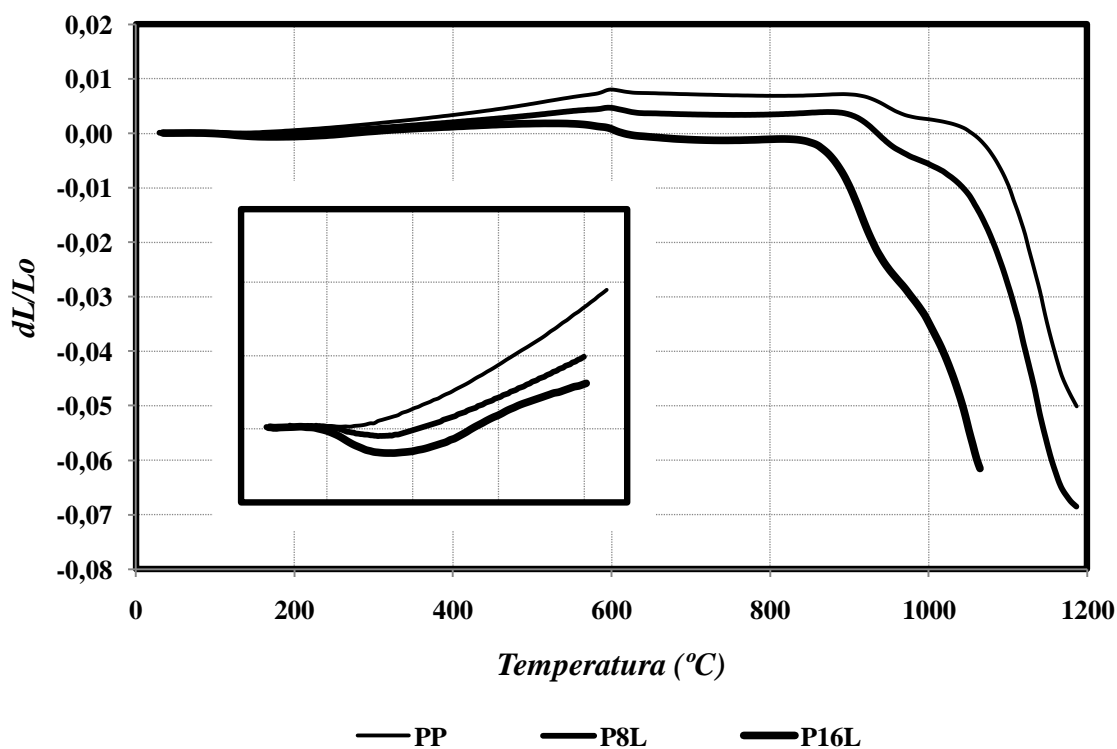


Figura 3.9 - Análise dilatométrica realizada às três composições em estudo, efectuadas em amostras secas.

Após a cozedura das pastas em ciclo industrial, foi possível calcular os respectivos coeficientes de dilatação térmica cúbicos (Tabela 3.4) através das análises dilatométricas realizadas aos provetes cozidos (Figura 3.10).

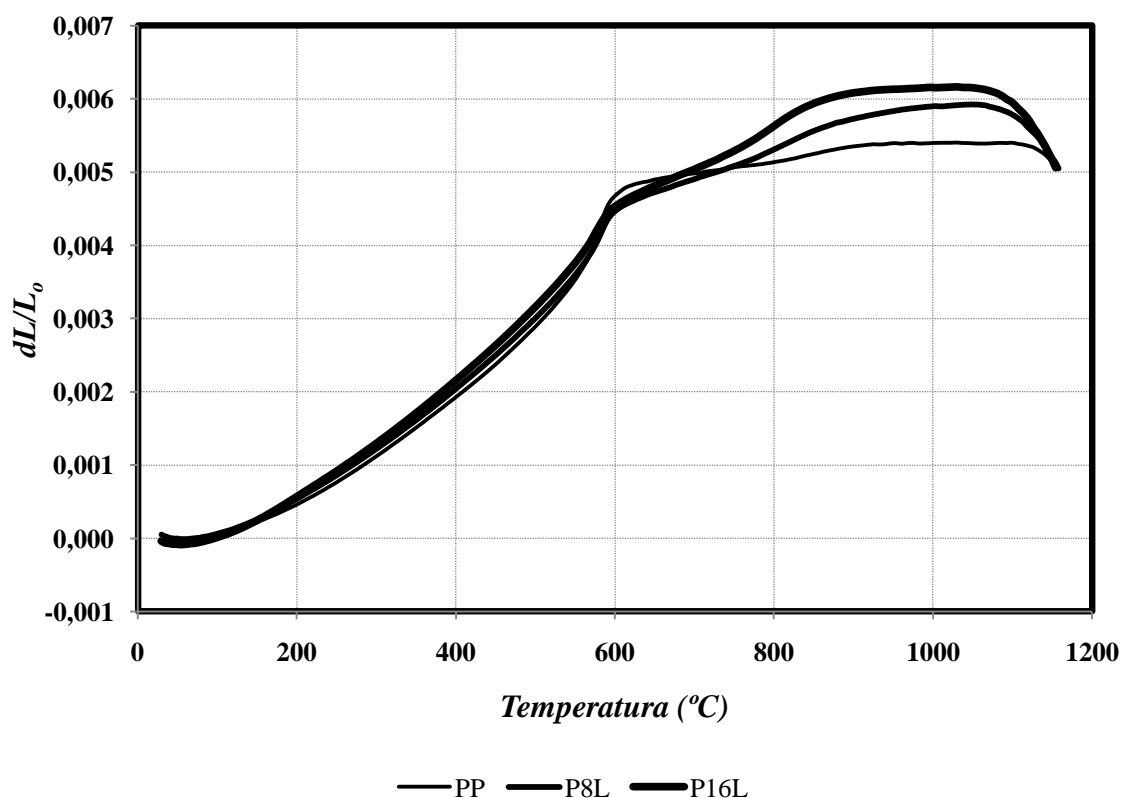


Figura 3.10 - Análise dilatométrica realizada às três composições cozidas a 1150°C (ciclo industrial).

Tabela 3.4 – Coeficientes de dilatação térmica cúbicos das pastas estudadas e da lama.

Composições	γ_{20-400}
Pasta PP	$157 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
Pasta P8L	$166 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
Pasta P16L	$175 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
Lama	$260 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

De acordo com os dados obtidos, verifica-se que a incorporação de lama na pasta faz aumentar o coeficiente de dilatação, sendo esse aumento proporcional à quantidade de lama incorporada, como seria de esperar, uma vez que a lama em si apresenta um coeficiente de dilatação térmico maior do que o da pasta padrão.

Pela Figura 3.10 verifica-se que à medida que a temperatura aumenta, a dilatação aumenta linearmente até cerca dos 573°C, onde a velocidade de expansão sofre um aumento pelo facto de ocorrer a transformação do quartzo α em quartzo β , característica neste tipo de pastas. Nesta transformação, a pasta padrão sofre uma maior expansão, o que indicia a presença de uma maior quantidade de quartzo cristalino.

Após esta transformação, observa-se a tendência anteriormente referida, até cerca dos 1150°C, dando-se a partir daí início a uma retracção, justificada pelo facto das amostras apenas terem sido cozidas até essa temperatura e o ensaio dilatométrico ter atingido os 1180°C.

3.2.2. Caracterização física das pastas

A Tabela 3.5 apresenta as características funcionais mais relevantes, do ponto de vista industrial, das três pastas estudadas: resistência mecânica em cru e em cozido, retracção verde-seco e seco-cozido, e absorção de água.

Tabela 3.5 - Propriedades funcionais das diferentes composições estudadas, após secagem e cozedura.

Pasta	Resistência Mecânica Cru (kgf/cm ²)	Resistência Mecânica Cozido (kgf/cm ²)	Retracção Verde – Seco (%)	Retracção Seco – Cozido (%)	Absorção de água (%)
PP	47,90	540,69	4,29	5,97	6,45
P8L	54,76	705,98	6,32	6,27	0,86
P16L	255,77	890,25	7,46	9,88	0,05

Analisando a tabela, pode-se desde já afirmar que a lama incorporada na pasta funcionou como fundente, uma vez que lhe fez aumentar a sua resistência mecânica em cozido (e também em cru), a sua retracção (em seco e em cozido) e permitiu diminuir a sua porosidade (diminuição da absorção de água).

O elevado valor do módulo de ruptura da pasta P16L em cru é devido à acção dos aditivos adicionados durante a conformação dos respectivos corpos de prova, enquanto que o valor para pasta P8L pode ficar a dever-se à presença de alguns orgânicos na lama como demonstrou a ATD da lama crua (Figura 3.3).

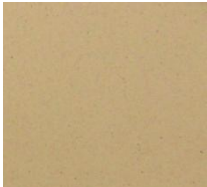


Os resultados apresentados estão de acordo com as análises térmicas já atrás apresentadas. À medida que a quantidade de lama incorporada na pasta aumenta, a sua retracção também aumenta, como ficou anteriormente demonstrado nas curvas dilatométricas. O aumento do módulo de ruptura já seria de esperar, uma vez que a lama se apresenta como um fundente mais activo que o feldspato e, por isso mesmo, a formação de fase líquida durante a cozedura dá-se mais precocemente. Isso faz com que esse líquido preencha os vazios do corpo cerâmico e assim a sua porosidade diminua.

Em relação às percentagens incorporadas de lama, observa-se que não deve ser introduzida em demasia, como no caso da pasta P16L, visto que provoca alterações bastante significativas nas características funcionais da pasta, quando comparada com a pasta PP (para além dos problemas na extrusão registados). Contudo, uma composição como a pasta P8L já parece ser mais adequada, embora se admita que um teor ainda inferior de lama possa ser também uma boa solução e que, muito provavelmente, não alterará tanto a sinterabilidade dessa pasta (relativamente à pasta PP).

3.2.3. Caracterização colorimétrica das pastas

É de salientar que a incorporação de lama na pasta também fez alterar a cor da mesma, depois de cozida, sendo essa alteração bastante notória na pasta P16L. Esta adquiriu na mesma um tom acastanhado, mas bem mais escuro que o tom normal da pasta PP, tal como se pode verificar pela Tabela 3.6 (L^* diminui), o que mais uma vez indicia que o teor de lama a ser incorporado na pasta não deve ser exagerado.

Tabela 3.6 – Valores dos parâmetros $L^*a^*b^*$ das pastas cozidas e fotografias das respectivas amostras.

Pasta	Fotografia	Parâmetros		
		L^*	a^*	b^*
PP		77,6	+2,3	+13,1
P8L		75,2	+4,4	+15,2
P16L		52,5	+4,7	+12,5







3.2.1. Testes comparativos de fusibilidade

Na Tabela 3.7 encontram-se os resultados obtidos experimentalmente, para os testes de fusibilidade da lama e do feldspato, às temperaturas de 1050, 1100 e 1150°C (ciclo industrial). Analisando os resultados, facilmente se chega à conclusão que a lama apresenta maior fusibilidade que o feldspato visto que a 1050°C já se encontra um pouco espalhada sobre o suporte, enquanto que o feldspato se manteve na sua forma original e não se colou à superfície. Este efeito acentua-se com o aumento da temperatura de cozedura, verificando-se para a amostra de lama um maior espalhamento.

Para os 1100°C ainda poucas alterações se verificaram na amostra de feldspato, sendo que só para os 1150°C é que esta aderiu ao suporte, apesar de pouco se deformar por fusão.

Deste modo, pode-se afirmar que a lama tem uma acção fundente precoce e mais intensa que o feldspato, o que pode ser explicado pela sua composição química, com maior quantidade de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, que são os elementos mais eficientes para promoverem a formação de fase líquida.

Tabela 3.7 – Registo dos resultados experimentais obtidos nos testes de fusibilidade para a lama e para o feldspato.

Temperatura de calcinação (°C)	Lama industrial	Feldspato
1050		
1100		
1150 (ciclo industrial)		

3.3. Ensaio com uma nova composição (P4L)

Após a análise dos resultados obtidos no estudo da acção da lama como fundente na pasta de grés doméstico da Primagera III, concluiu-se que a composição P8L poderia ser uma solução interessante e aplicável industrialmente. Contudo, neste estudo faltou avaliar um factor bastante importante a ter em conta, que é a quantidade de lama disponível por parte da empresa geradora.

Segundo os dados recolhidos na empresa SNA – Europe, no máximo geram-se, por mês, cerca de 20 toneladas de lama húmida, quantidade que em comparação com a produção mensal de pasta cerâmica na empresa é significativamente pequena. Deste modo, procedeu-se à elaboração de uma nova composição - Pasta P4L (pasta com 4% de lama) - seguindo-se a mesma metodologia relatada em 2.2.1.

3.3.1. Caracterização térmica da pasta

A análise termogravimétrica (Figura 3.11) realizada à pasta P4L revela, como seria de esperar, um comportamento muito semelhante ao da pasta PP.

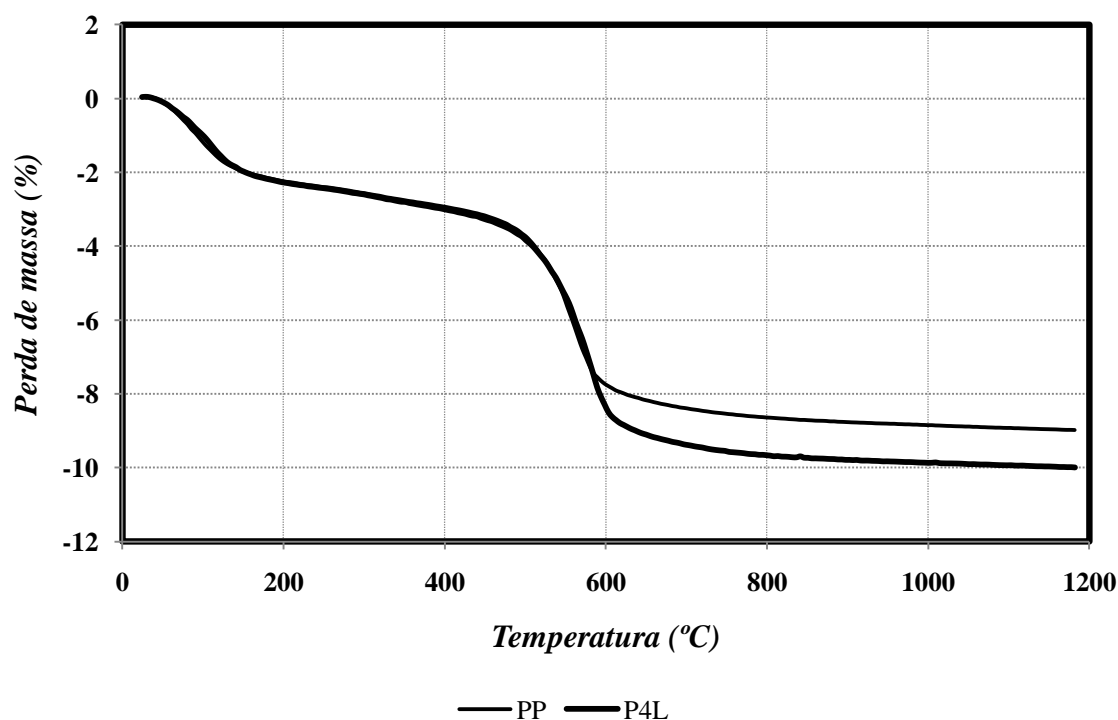


Figura 3.11 – Análise termogravimétrica realizada às pastas PP e P4L.

Até cerca de 500°C sofre a mesma perda de peso já justificada na análise da Figura 3.7, porém, no intervalo entre os 500°C e os 650°C, a pasta P4L sofre uma maior variação de peso devido às próprias decomposições sofridas pela lama incorporada. No total, a pasta P4L sofre uma perda de peso de cerca de 10%, mais 1% que a pasta PP.

A Figura 3.12 mostra o resultado da análise térmica diferencial realizada à pasta P4L e que mais uma vez é concordante com o resultado obtido para a pasta PP. Não se verifica nada de novo e a justificação para os picos detectados foi também descrita anteriormente (discussão da Figura 3.8).

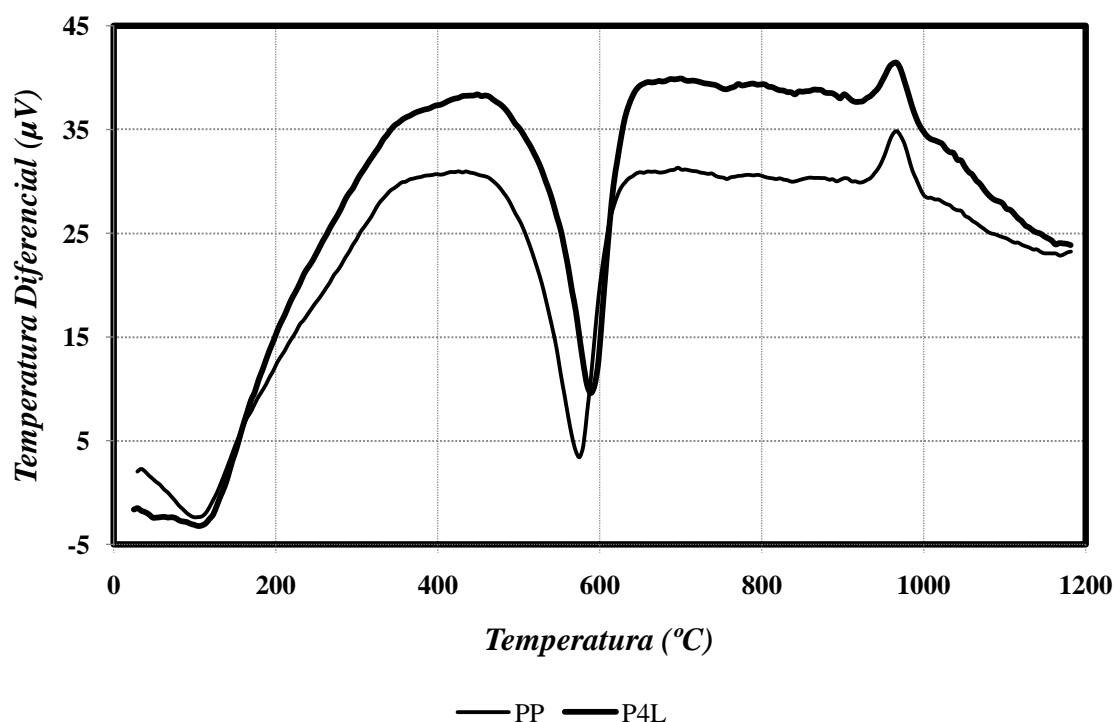


Figura 3.12 – Análise térmica diferencial realizada às pastas PP e P4L.

Na análise dilatométrica em seco (Figura 3.13) verifica-se que, novamente, o comportamento da pasta P4L tem uma evolução semelhante ao da pasta PP (Figura 3.9). A baixas temperaturas a pasta PP sofre uma maior dilatação, dado o carácter mais inerte da pasta P4L conferido pela presença da lama, e inicia o processo de sinterização com uma forte retracção por volta dos 910°C, um pouco mais tarde que a pasta P4L (870°C).

No geral, é a pasta P4L a que apresenta uma maior retracção, tal como esperado e fundamentado na análise da Figura 3.9.

Quanto ao coeficiente de dilatação térmica cúbico, verifica-se que não foi alterado com a incorporação de lama na pasta, uma vez que é igual ao da pasta PP, o que leva afirmar que o efeito da incorporação de lama no coeficiente só se faz sentir para percentagens mais elevadas (Figura 3.14).

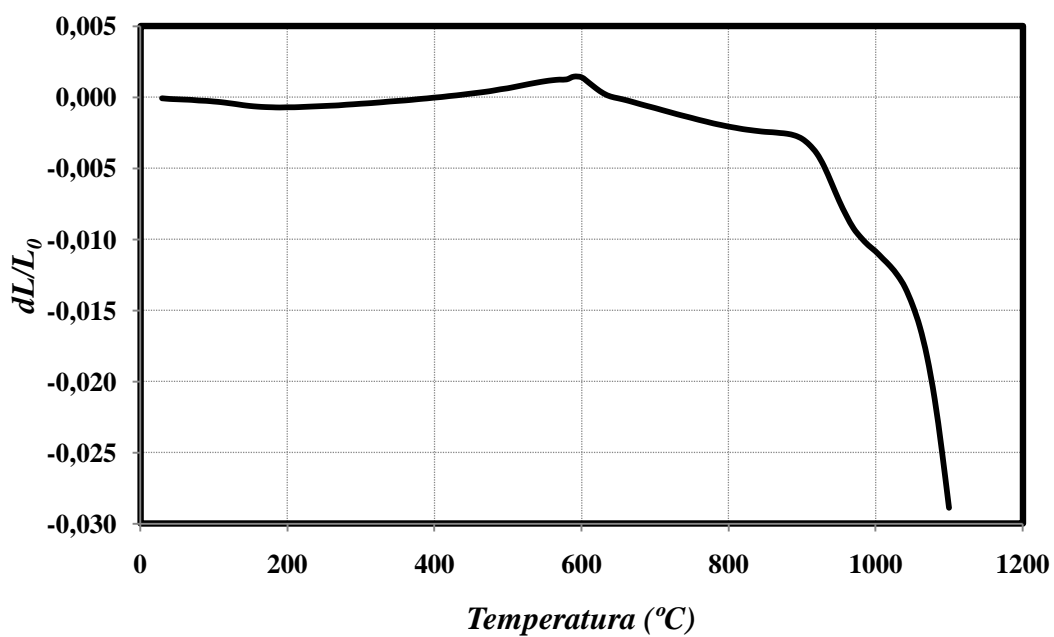


Figura 3.13 – Análise dilatométrica realizada à pasta P4L seca.

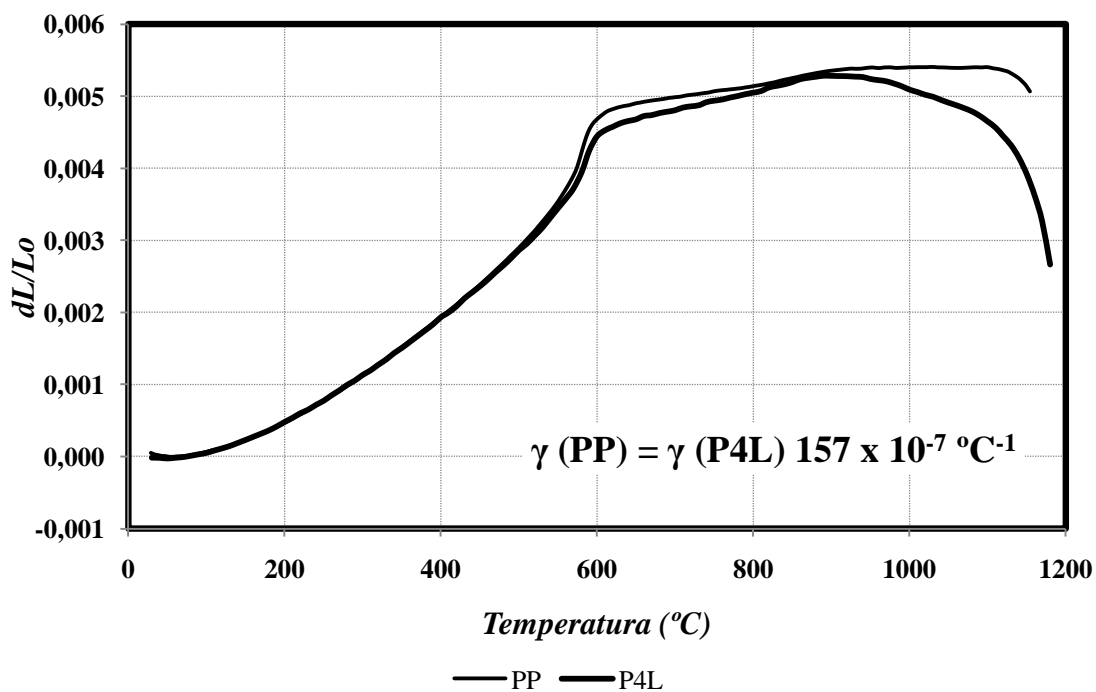


Figura 3.14 – Análise dilatométrica realizada às pastas PP e P4L cozidas e indicação do respectivo coeficiente de dilatação térmica cúbico (γ).

3.3.2. Caracterização física da pasta

À semelhança dos resultados anteriormente apresentados, a Tabela 3.8 mostra as características mais importantes, do ponto de vista industrial, das pastas PP e P4L.

Tabela 3.8 – Propriedades funcionais das pastas PP e P4L, após secagem e cozedura.

Pasta	Resistência Mecânica Cru (kgf/cm ²)	Resistência Mecânica Cozido (kgf/cm ²)	Retracção Verde – Seco (%)	Retracção Seco – Cozido (%)	Absorção de água (%)
PP	47,90	540,69	4,29	5,97	6,45
P4L	52,57	692,41	5,63	6,19	3,11

Os resultados apresentados estão de acordo com as análises térmicas já atrás discutidas. Verifica-se que a introdução de lama na pasta lhe faz aumentar a sua resistência mecânica e a sua retracção (tanto em seco como em cozido) e que permite diminuir a sua porosidade. Esses resultados, já esperados, confirmam mais uma vez que a lama apresenta boas potencialidades de vir a ser reutilizada como agente fundente e com um desempenho mais activo que o feldspato sódico-potássico usado pela empresa (ver tabela 2.1).

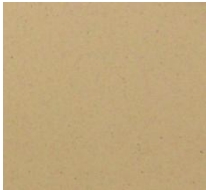
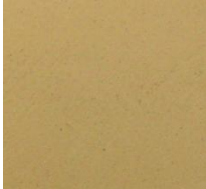
Quanto à percentagem incorporada de lama (4%) verifica-se que não provocou alterações muito significativas nas características funcionais da pasta, reafirmando as potencialidades de reutilização do resíduo. Verifica-se também que a nova formulação proposta, P4L, parece ser mais adequada que a composição P8L, uma vez que não altera tanto a sinterabilidade da pasta.

3.3.3. Caracterização colorimétrica da pasta

A incorporação de 4% de lama na pasta de grés praticamente não provocou alteração na sua coloração após cozedura, ao contrário do que aconteceu com as pastas P8L e P16L. A pasta P4L adquiriu um tom acastanhado, muito semelhante ao da pasta PP, tal como se

pode observar pelos resultados apresentados na Tabela 3.9. Esta constatação reforça a ideia que a incorporação de 4% de lama pode ser um valor de incorporação industrialmente mais favorável.

Tabela 3.9 – Valores dos parâmetros $L^*a^*b^*$ das pastas PP e P4L cozidas e fotografias das respectivas amostras.

Pasta	Fotografia	Parâmetros		
		L^*	a^*	b^*
PP		77,6	+2,3	+13,1
P4L		72,0	+3,0	+13,1

3.4. Ensaio a temperaturas inferiores

Após análise detalhada dos resultados anteriores com as composições apresentadas, decidiu-se estudar a evolução das respectivas propriedades impondo temperaturas inferiores de cozedura. Esta decisão, apoiada na qualidade desses resultados em termos de absorção de água (bastante menor que na pasta padrão) e da resistência mecânica em cozido (superior à pasta padrão), teve como principal objectivo avaliar a possibilidade de reduzir os custos energéticos a partir da incorporação da lama.

Deste modo, procedeu-se à cozedura (em laboratório) a 1050 e a 1100°C, de corpos de prova das três composições anteriormente propostas (P4L, P8L e P16L), ou seja, a temperaturas significativamente inferiores à usada industrialmente (1150°C).

As amostras foram caracterizadas fisicamente tal como relatado em 2.2.1.1.5 e os resultados obtidos encontram-se registados na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Registo dos resultados obtidos nos ensaios efectuados às temperaturas de 1050, 1100 e 1150°C, para as três composições elaboradas e para a pasta padrão.

Pastas	Temperatura de Cozedura (°C)	Retracção Seco – Cozido (%)	Resistência Mecânica Cozido (kgf/cm²)	Absorção de água (%)
PP	1150	5,97	540,69	6,45
P4L	1150	6,19	692,41	3,11
	1100	6,13	659,95	6,39
	1050	5,02	542,03	8,31
	1150	6,27	705,98	0,86
P8L	1100	6,19	682,57	2,51
	1050	5,31	641,75	7,08
	1150	9,88	890,25	0,05
P16L	1100	9,72	885,65	0,41
	1050	8,39	739,82	6,81

Os resultados obtidos indicam que à medida que a temperatura de cozedura diminui, a retracção seco-cozido e a resistência mecânica diminuem, enquanto que a absorção de água aumenta. Estes resultados, já aguardados, devem-se fundamentalmente a uma menor formação de fase líquida durante a cozedura.

Contudo, o resultado com maior destaque é que com a diminuição de 100°C, na temperatura de cozedura actualmente usada na empresa, é possível obter resultados muito semelhantes aos registados com a pasta padrão a 1150°C, com especial realce para a composição P4L (pese embora o facto da absorção de água ser ligeiramente superior). Com a pasta P16L, verifica-se que a retracção seco-cozido e a resistência mecânica a 1050°C,

apresentam valores relativamente superiores aos verificados para a pasta PP e, como tal, não é uma solução aparentemente viável sem correcções adicionais na composição.


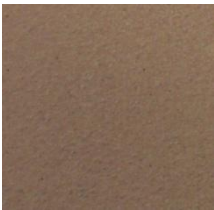
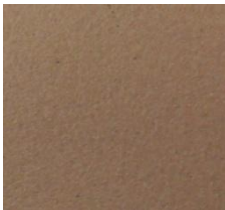
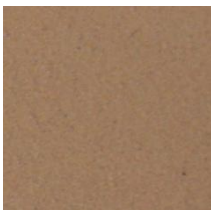
Com a pasta P4L à temperatura de 1100°C consegue-se obter uma porosidade semelhante à da pasta PP e uma maior resistência mecânica em cozido, enquanto que a retracção total se encontra muito próxima da pasta padrão (6,19 contra 5,97 %).

De um modo geral, os resultados demonstram que é possível incorporar este tipo de lama em pastas de grés, mantendo as propriedades mais importantes do produto cerâmico e, em simultâneo, obter menores consumos energéticos durante a cozedura. No entanto, apenas a realização de futuros ensaios industriais poderão indicar em rigor a nova temperatura de cozedura e avaliar em concreto os ganhos energéticos resultantes deste tipo de reutilização.

3.5. Aplicação da lama como engobe





A Tabela 3.11 mostra os resultados obtidos quanto ao aspecto superficial das composições desenvolvidas na formulação de um engobe, onde se observa que quanto maior for a quantidade de caulino utilizada menos brilhante fica a superfície, ou seja, a superfície matiza com o aumento do teor em caulino. Mesmo assim apresenta uma boa textura e uma boa aderência, não se verificando a ocorrência de defeitos.

Tabela 3.11 – Resultados obtidos relativos ao aspecto superficial das composições de engobe formuladas. Indica-se também entre parêntesis o teor de lama utilizada em cada composição (composições indicadas na Tabela 2.3).

Composição	1 (90%)	2 (80%)	3 (75%)	4 (70%)
Aspecto superficial				

As medidas colorimétricas dos engobes testados encontram-se registadas na Tabela 3.12, assim como as fotografias das respectivas amostras, verificando-se que à medida que a proporção de caulino aumenta as amostras tornam-se mais luminosas (L^* aumenta), como seria de esperar, uma vez que o caulino é uma matéria-prima com um grau de brancura normalmente bastante elevado. Ainda assim, o tom apresentado é o acastanhado pois prevalecem as componentes vermelha ($a^*>0$) e amarela ($b^*>0$).

Tabela 3.12 – Valores dos parâmetros $L^*a^*b^*$ das composições desenvolvidas na formulação de um engobe e fotografias das respectivas amostras.



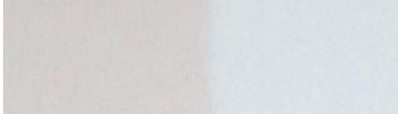
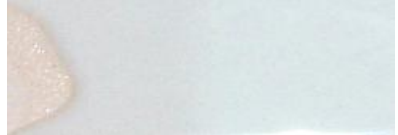
Composição	Fotografia	Parâmetros		
		L^*	a^*	b^*
1		63,8	+ 9,9	+ 5,5
2		63,7	+ 9,5	+ 6,0
3		68,2	+ 8,1	+ 5,6
4		68,9	+ 5,4	+ 4,6

Das composições formuladas falta ainda referir que a quantidade de caulino a utilizar numa formulação para engobe não deve ser excessiva, visto que afecta a aderência do engobe ao suporte cerâmico, precisamente a situação que ocorreu na composição 4, em que a amostra não se aderiu convenientemente à superfície da placa chacotada.

No entanto, estes resultados preliminares indicam que o resíduo em estudo (lama) pode ser utilizado como uma matéria-prima na formulação de engobes, pois a sua utilização não evidencia problemas graves (contaminações, alterações na superfície do vidrado, etc.).

Os resultados obtidos do ensaio padrão (Tabela 3.13) realizado na empresa Esmalglass, comprovam o que foi anteriormente referido, pois mais uma vez a incorporação da lama, neste caso num vidrado, não alterou significativamente o comportamento do mesmo, nem deu origem à ocorrência de defeitos detectáveis a olho nu.

Tabela 3.13 – Valores dos parâmetros L*a*b* das amostras desenvolvidas no ensaio standard realizado na empresa Esmalglass e respectivas fotografias.

Espessura (mm)	Fotografia (Sem/Com)	Sem Engobe			Com Engobe		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*
0,30		79,3	+5,2	+11,7	84,9	+1,7	+3,5
0,65		79,9	+4,5	+10,2	84,8	+1,3	+4,0
0,80		80,6	+3,4	+8,3	84,5	+0,7	+4,5
1,50		81,6	+1,7	+6,2	84,2	- 0,1	+5,1

O defeito mais evidente na aplicação do vidrado com incorporação de 20% de lama foi a tendência que este apresentou para o enrolamento, embora apenas para as camadas aplicadas com maiores espessuras e sem a utilização de um engobe. Contudo esse defeito não se verifica com a aplicação prévia do engobe.

Como seria de esperar e uma vez que o vidrado formulado se apresentava semi-transparente, as amostras onde o vidrado foi aplicado sobre o engobe apresentam-se mais

luminosas (L^* maior), uma vez que a cor clara do mesmo mascarou a cor do suporte cerâmico (embora as diferenças não sejam muito acentuadas).

Uma vez que não se verificaram alterações significativas no comportamento do vidrado, nem a ocorrência de defeitos (pintas, poros, etc), os resultados confirmam novamente que a lama em estudo tem potencialidades para poder vir a ser usada como matéria-prima, na formulação de composições para engobes cerâmicos.

4. Conclusões

Os resultados obtidos com o presente trabalho permitem concluir que a reutilização de lamas industriais, geradas pela indústria de limas, no sector cerâmico pode ser considerada uma solução ambientalmente muito interessante e viável do ponto de vista industrial.

Das composições formuladas no estudo da aplicação da lama como fundente de pastas de grés doméstico, verifica-se que a substituição de metade da quantidade de feldspato por lama na pasta impôs algumas alterações significativas nas características do produto final, enquanto que a substituição total já não é muito recomendável (quanto mais não seja pelos problemas de extrudibilidade da pasta). A substituição de 25% da quantidade de feldspato por lama aparenta ser a melhor solução e que permite uma interessante diminuição da temperatura de cozedura, o que poderá apresentar também vantagens óbvias em termos de consumos energéticos.

Das composições formuladas no estudo da aplicação da lama como matéria-prima na formulação de um engobe para pavimentos, verifica-se que a proporção de caulino a utilizar não deve ser excessiva, para não prejudicar a aderência do engobe ao suporte cerâmico, embora mesmo assim possa ser uma solução com potencialidades na reutilização da lama industrial.

Ambas as soluções apresentadas revelaram-se bastante interessantes do ponto de vista do escoamento do resíduo, evitando despesas de transporte, de deposição em aterro sanitário e o consumo de recursos minerais naturais. No entanto, em ambos os casos, testes à escala industrial devem no futuro ser realizados, de modo a validarem as soluções propostas neste trabalho.

5. Bibliografia

- [1] Casagrande, M. C.; Sartor, M. N.; Gomes, V.; Della, V. P.; Hotza, D.; Oliveira, A. P. N., “Reaproveitamento de Resíduos Sólidos Industriais: Processamento e Aplicações no Sector Cerâmico”, *Cerâmica Industrial*, 13 [1/2], Janeiro/Abril (2008).
- [2] Costa, M. G.; Ribeiro, M. J.; Labrincha, J. A., “Reutilização *in situ* das lamas residuais de uma indústria cerâmica”, *Cerâmica Industrial*, 7 [5], Setembro/Outubro (2002).
- [3] Costa, M. G. C., “Valorização de resíduos industriais na formulação de produtos e pigmentos cerâmicos: processamento e desenvolvimento de cor”, Tese de doutoramento, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, 2009.
- [4] Al-Hamaiedh, H., “Reuse of marble sludge slime in ceramic industry”, Faculty of Engineering, Civil and Environmental Engineering Department, Mutah University, Jordan *Journal of Civil Engineering*, Volume 4, No. 3 (2010).
- [5] Baskar, R.; Begum, K. M. M. S.; Sundaram, S., “Characterization and reuse of textile effluent treatment plant waste sludge in clay bricks”, Department of chemical engineering, National Institute of technology, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 41, 4, Índia (2006).
- [6] Tarvornpanich, T.; Souza, G. P., “Use of soda-lime-silica waste glass as an alternative flux in traditional ceramics”, *Geothai’07 International Conference on Geology of Thailand: Towards sustainable development and sufficiency economy* (2007).
- [7] Ângulo, S. C.; Zordan, S. E.; John, V. M., “Desenvolvimento sustentável e reciclagem de resíduos na construção civil”, acessado no site: http://www.reciclagem.pcc.usp.br/ftp/artigo%20IV_CT206_2001.pdf, em 1 de Maio de 2010.
- [8] Seabra, E. A. R., “Projecto de um sistema de actuação para a produção de gumes cortantes em limas”, Tese de doutoramento, Universidade do Minho, Guimarães (2009).

- [9] Vittel, Claude, “Cerámica (pastas y vidriados)”, Paraninfo, 2ª edição, Madrid (1986).
- [10] Singer, F.; Singer, S. S., “Cerámica Industrial” primera edicion en espanol, 1º volume, Urmo, S. A., Ediciones Bilbao (1976).
- [11] Borba, C. D. G.; Neto, J. B. R.; Oliveira, A. P. N.; Echude, E. C. F; Alarcón, O. E., “Estudo de Matérias-Primas Fundentes”, Cerâmica Industrial, 01, Março/Abril (1996).
- [12] Lengler, H.; Vicenzi, J.; Bergmann, C., “Caracterização comparativa de fundentes para emprego na indústria cerâmica”, Cerâmica Industrial, 14 (04) Julho/Agosto (2009).
- [13] Riella, H. G.; Franjndlich, E. U. C.; Durazzo, M., “Caracterização e Utilização de fundentes em massas cerâmicas”, Cerâmica Industrial, 7 (3), Maio/Junho (2002).
- [14] Velho, J.; Gomes, C.; Romariz, C., “Minerais Industriais; Geologia, Propriedades, Tratamentos, Aplicações, Especificações, Produções e Mercados” (1998).
- [15] Boraschi, E.; Cunha, L.J.V.; Vivona, D., “Engobes: características e aplicações”, Cerâmica Industrial, 01 (01) Março/Abril (1996).
- [16] Pracidelli, S., “Estudo dos esmaltes cerâmicos e engobes”, Cerâmica Industrial, 13 (1/2) Janeiro/Abril (2008).
- [17] Dados fornecidos pela empresa Primagera 3, de acordo com as fichas técnicas dos próprios fornecedores das matérias-primas.
- [18] Perry, R.H.; Green, D., “Perry’s Chemical Engineers’ Handbook”, 6ª ed., McGraw-Hill (1984).